

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-516365

(P2005-516365A)

(43) 公表日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int. Cl.⁷H01M 14/00
H01L 31/04

F 1

H01M 14/00
H01L 31/04P
Z

テーマコード (参考)

5F051
5H032

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 69 頁)

(21) 出願番号 特願2003-564892 (P2003-564892)
 (86) (22) 出願日 平成15年1月24日 (2003.1.24)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年9月24日 (2004.9.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/002355
 (87) 国際公開番号 W02003/065394
 (87) 国際公開日 平成15年8月7日 (2003.8.7)
 (31) 優先権主張番号 10/057,394
 (32) 優先日 平成14年1月25日 (2002.1.25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/351,691
 (32) 優先日 平成14年1月25日 (2002.1.25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/368,832
 (32) 優先日 平成14年3月29日 (2002.3.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

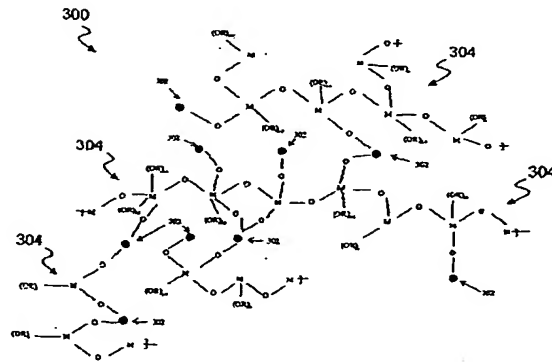
(71) 出願人 504284652
 コナルカ テクノロジーズ インコーポレ
 イテッド
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州018
 52, ロウエル, フット・オブ・ジョン・
 ストリート・ブート・ミル・サウス・10
 O, サード・フロアー
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100121061
 弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池要素及び材料

(57) 【要約】

ポリマー連結剤によって、例えばポリマー基材をはじめとする柔軟な基材上に低温 (<約300℃) で太陽電池を製造することが可能となる。パッチプロセスの代わりに、比較的簡便な連続製造プロセス、例えばロールトゥロールプロセス、を用いて太陽電池を製造することができる。比較的低温で液体電解質のゲル化を引き起こすプロセス及び組成物もまた、太陽電池の製造を容易にする。基材に対する太陽電池材料の接着性をたかめ、機械的に安定なナノ粒子調合物を生成する方法及び化学組成物もまた記載している。さらに、相互接続された半導体酸化物ナノ粒子表面に増感剤色素と共に共吸着する共増感剤は、電荷輸送効率を高め且つ相互接続された半導体酸化物ナノ粒子材料から増感剤色素への電子の逆輸送を減少させるため、太陽電池効率を向上させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

低温でナノ粒子を相互接続させる方法であって、
ポリマー連結剤及び溶媒を含む溶液を設けるステップと、
約 300℃未満の温度で複数の金属酸化物ナノ粒子を前記溶液と接触させて、前記複数の金属酸化物ナノ粒子の少なくとも一部を相互接続させるステップと、
を包含する、方法。

【請求項 2】

前記温度が、約 200℃未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記温度が、約 100℃未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記温度が、およそ室温である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記ポリマー連結剤が、長鎖の巨大分子を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記長鎖の巨大分子が、
前記複数の金属酸化物ナノ粒子の化学構造に実質的に類似する主鎖構造と、
前記主鎖構造に結合している 1 つ又は複数の反応性基と、
を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記複数の金属酸化物ナノ粒子が、化学構造 M_xO_y からなり、ここで x 及び y が整数である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

M が、Ti、Zr、Sn、W、Nb、Ta 及び Tb からなる群のうちの 1 つからなる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリマー連結剤が、ポリ (n-ブチルチタネート) を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記溶液の前記溶媒が、n-ブタノールを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記複数の金属酸化物ナノ粒子の少なくとも一部が、前記複数の金属酸化物ナノ粒子と結合している前記 1 つ又は複数の反応性基によって形成された物理的ブリッジを介して、相互に接続している、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 12】

前記複数の金属酸化物ナノ粒子の少なくとも一部が、前記複数の金属酸化物ナノ粒子と結合している前記 1 つ又は複数の反応性基によって形成された電気的ブリッジを介して、相互に接続している、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 13】

前記複数の金属酸化物ナノ粒子が、基材上に薄いフィルムとして配置されている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記基材が、前記ポリマー連結剤を含む前記溶液中に浸漬される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記ポリマー連結剤を含む前記溶液が、前記基材上に噴霧される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

前記ポリマー連結剤を含む前記溶液が、前記基材上に散布される、請求項 1 に記載の方法。

10

20

30

40

【請求項 17】

前記複数の金属酸化物ナノ粒子が、前記ポリマー連結剤を含む前記溶液を含む前記基材上に配置される、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

さらに、前記金属酸化物ナノ粒子を修飾溶液と接触させるステップを包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

前記複数の金属酸化物ナノ粒子が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化タンタル、及び 1 つ又は複数のそれらの組合せ、から成る群から選択される物質のナノ粒子からなる、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 20】

ポリマー連結剤溶液であって、

式 $-[O-M(OR)_i-]_n-$ のポリマー連結剤と、

前記式 M_xO_y からなる複数の金属酸化物ナノ粒子と、

溶媒と、

を含み、式中、(i) i 、 m 、 x 及び y が 1 以上の整数であり、(ii) M が Ti、Zr、Sn、W、Nb、Ta、及び Tb、(iii) R が水素、アルキル、アルケン、アルキン、芳香族、及びアシルであり、(iv) 前記溶液が、約 300℃未満の温度で前記複数の金属酸化物ナノ粒子の少なくとも一部を相互接続させるのに十分な濃度にて前記ポリマー連結剤を含有している、

20

【請求項 21】

前記溶液が、約 100℃未満の温度で前記複数のナノ粒子の少なくとも一部を相互接続させるのに十分な濃度にて前記ポリマー連結剤を含有する、請求項 20 に記載のポリマー連結剤溶液

【請求項 22】

相互接続された感光性ナノ粒子材料と電荷輸送材料を含み、その両方が第 1 及び第 2 の柔軟で著しく光透過性である基材の間に配置されている、柔軟な太陽電池。

【請求項 23】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ポリマー連結剤によって連結されているナノ粒子を含む、請求項 22 に記載の太陽電池。

30

【請求項 24】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、実質的に約 5 nm ～ 約 80 nm の範囲の平均径を有する粒子を含む、請求項 22 に記載の太陽電池。

【請求項 25】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、相互接続された二酸化チタンナノ粒子を含む、請求項 22 に記載の太陽電池。

【請求項 26】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化タンタル、酸化スズ、酸化テルビウム、及びそれらの組合せ、から成る群から選択される、請求項 22 に記載の太陽電池。

40

【請求項 27】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、キサントシン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及びピロールから成る群から選択される分子を含んで成る感光剤を含む、請求項 22 に記載の太陽電池。

【請求項 28】

前記感光剤が、二価及び三価の金属から成る群から選択される金属イオンを含む、請求項 27 に記載の太陽電池。

【請求項 29】

前記感光剤が、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯

50

体のうちの少なくとも1つを含む、請求項27に記載の太陽電池。

【請求項30】

前記電荷輸送材料が、レドックス電解質系を含む、請求項22に記載の太陽電池。

【請求項31】

前記電荷輸送材料が、ポリマー電解質を含む、請求項22に記載の太陽電池。

【請求項32】

前記電荷輸送材料が、入射可視光の少なくとも約60%を透過させる、請求項22に記載の太陽電池。

【請求項33】

前記第1及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材の少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート材料からなる、請求項22に記載の太陽電池。 10

【請求項34】

前記柔軟で著しく光透過性である第1及び第2の基材の間に配置された、触媒作用を示す媒体層をさらに含む、請求項22に記載の太陽電池。

【請求項35】

前記触媒作用を示す媒体層が、白金を含む、請求項34に記載の太陽電池。

【請求項36】

前記第1及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材の上に配置された導電体材料をさらに含む、請求項22に記載の太陽電池。

【請求項37】

前記導電体材料が、インジウムスズ酸化物を含む、請求項36に記載の太陽電池。 20

【請求項38】

太陽電池において使用されるように適合された電解質組成物であって、
金属イオンを含むゲル化合物と、
複数のサイトで前記金属イオンと錯体を形成し得る有機化合物と、
を、溶液中に含む、電解質組成物。

【請求項39】

前記有機化合物が、ポリマー化合物を含む、請求項38に記載の電解質組成物。

【請求項40】

電

【請求項41】

前記有機化合物が、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリエチレンオキサイド、ポリウレタン、及びポリアミドから成る群から選択される、請求項38に記載の電解質組成物。 30

【請求項42】

前記ゲル化合物が、リチウム塩である、請求項38に記載の電解質組成物。

【請求項43】

前記リチウム塩が式 LiX を有し、式中 X はヨウ化物、臭化物、塩化物、過塩素酸塩、チオシアン酸塩、トリフルオロメチルスルホネート、あるいはヘキサフルオロホスフェートである、請求項42に記載の電解質組成物。 40

【請求項44】

少なくとも約0.05Mの濃度にてヨウ素をさらに含む、請求項40に記載の電解質組成物。

【請求項45】

太陽電池において使用するための電解質溶液であって、式 M_iX_j の化合物を含み、式中 i 及び j は1以上であり、 X はアニオンであり、 M はLi、Cu、Ba、Ni、ランタニド、Co、Ca、Al、及びMgから成る群から選択される、電解質溶液。

【請求項46】

前記アニオンが、塩化物、過塩素酸塩、トリフルオロメチルスルホネート、及びヘキサフルオロホスフェートから成る群から選択される、請求項45に記載の電解質溶液。 50

【請求項 47】

第1及び第2の著しく光透過性である基材と、

前記第1及び第2の著しく光透過性である基材の間に配置された、相互接続された感光性ナノ粒子材料と、

同様に前記第1及び第2の著しく光透過性である基材の間に配置された、電解質レドックス系と、

を含む太陽電池。

【請求項 48】

前記電解質レドックス系が、金属イオン、複数のサイトで前記金属イオンと錯体を形成し得る有機化合物、及び電解質溶液をそれ自体含んで成るゲル化合物を含む、請求項47に記載の太陽電池。

10

【請求項 49】

前記金属イオンが、リチウムイオンである、請求項48に記載の太陽電池。

【請求項 50】

前記有機化合物が、ポリマー化合物を含む、請求項48に記載の太陽電池。

【請求項 51】

前記有機化合物が、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリエチレンオキサイド、ポリウレタン、及びポリアミドから成る群から選択される、請求項48に記載の太陽電池。

【請求項 52】

前記ゲル化合物が、リチウム塩である、請求項48に記載の太陽電池。

20

【請求項 53】

前記リチウム塩が式 LiX を有し、式中 X はヨウ化物、臭化物、塩化物、過塩素酸塩、チオシアン酸塩、トリフルオロメチルスルホネート、あるいはヘキサフルオロホスフェートである、請求項52に記載の太陽電池。

【請求項 54】

少なくとも約0.05Mの濃度でヨウ素をさらに含む、請求項50に記載の太陽電池。

【請求項 55】

前記電解質溶液が、少なくとも0.05Mのヨウ素濃度を有するイミダゾリウムヨウ化物ベースのイオン性液体と、メチルベンズイミダゾールとを含む、請求項48に記載の太陽電池。

30

【請求項 56】

色素増感太陽電池に使用するための電解質溶液をゲル化させる方法であって、

電解質溶液を設けるステップと、

複数のサイトで錯体を形成し得る材料を前記電解質溶液に添加するステップと、

前記サイトで錯体を形成する金属イオンを前記電解質溶液に添加し、それによってゲルを形成させるステップと、

を包含する、方法。

【請求項 57】

前記ステップが、50℃未満の温度で実施される、請求項56に記載の方法。

40

【請求項 58】

前記ステップが、標準圧力で実施される、請求項56に記載の方法。

【請求項 59】

前記電解質溶液のゲル化速度が、前記電解質溶液中の対イオン濃度を变化させることで制御される、請求項56に記載の方法。

【請求項 60】

前記金属イオンが、リチウムイオンである、請求項56に記載の方法。

【請求項 61】

太陽電池の電荷質内部の化学種への電子移動を減少させる方法であって、色素増感層を含む太陽電池部分を設けるステップと、

50

複数のサイトで錯体を形成し得る化合物を含む電解質溶液を設けるステップと、
ゲル電解質を形成させるのに十分な量の化合物MXを前記電解質溶液に添加するステップ
と、ここで、Mは金属であり、Xはアニオンである、
前記ゲル電解質を前記太陽電池部分に添加するステップと、
を包含する、方法。

【請求項62】

前記色素増感層が、チタニアを含む、請求項61に記載の方法。

【請求項63】

Mが、Li、Cu、Ba、Zn、Ni、ランタニド、Co、Ca、Al、及びMgから成る群から選択される、請求項61に記載の方法。

10

【請求項64】

前記アニオンが、ハロゲン、過塩素酸塩、チオシアン酸塩、トリフルオロメチルスルホネート、及びヘキサフルオロホスフェートから成る群から選択される、請求項61に記載の方法。

【請求項65】

太陽電池において使用されるように適合された電解質組成物であって、
イミダゾリウムヨウ化物を含む、少なくとも約90wt%のイオン性液体と、
0~10wt%の範囲の量の水と、
少なくとも0.05Mの濃度のヨウ素と、
メチルベンズイミダゾールと、
を含む、電解質組成物。

20

【請求項66】

前記イオン性液体が、ブチルメチルイミダゾリウムイオジド、プロピルメチルイミダゾリウムイオジド、ヘキシルメチルイミダゾリウムイオジド、及びそれらの組合せから成る群から選択される、請求項65に記載の電解質組成物。

【請求項67】

LiClをさらに含む、請求項65に記載の電解質組成物。

【請求項68】

LiClの量が、約1wt%LiCl~6wt%LiClである、請求項67に記載の電解質組成物

30

【請求項69】

LiClの量が、少なくとも約1wt%LiClである、請求項67に記載の電解質組成物。

【請求項70】

LiClの量が、約6wt%LiCl未満である、請求項67に記載の電解質組成物。

【請求項71】

LiIをさらに含む、請求項65に記載の電解質組成物。

【請求項72】

LiIの量が、約1wt%LiI~6wt%LiIである、請求項71に記載の電解質組成物。

【請求項73】

LiIの量が、少なくとも約1wt%LiIである、請求項71に記載の電解質組成物。

40

【請求項74】

LiIの量が、約6wt%LiI未満である、請求項71に記載の電解質組成物。

【請求項75】

基材材料上に半導体酸化ナノ粒子層を形成する方法であって、
基材材料を設けるステップと、
半導体酸化物を含むプライマー層で前記基材材料をコーティングするステップと、
約300℃未満の温度で前記プライマー層上に半導体酸化ナノ粒子を適用するステップと、
を包含し、前記プライマー層が、前記基材材料に対する前記半導体酸化ナノ粒子の接着性を改善する、方法。

50

【請求項 76】

前記温度が、約 150℃未満である、請求項 75 に記載の方法。

【請求項 77】

前記温度が、およそ室温である、請求項 75 に記載の方法。

【請求項 78】

前記プライマー層が、真空コーティングされた半導体酸化物フィルムを含む、請求項 75 に記載の方法。

【請求項 79】

前記真空コーティングされた半導体酸化物フィルムが、二酸化チタンフィルムからなる、請求項 79 に記載の方法。

【請求項 80】

前記プライマー層が、半導体酸化物微粒子の薄いコーティングからなる、請求項 75 に記載の方法。

【請求項 81】

前記半導体酸化物微粒子の薄いコーティングが、二酸化チタンを含む、請求項 81 に記載の方法。

【請求項 82】

前記半導体酸化物微粒子の薄いコーティングが、酸化スズを含む、請求項 81 に記載の方法。

【請求項 83】

前記プライマー層が、ポリリンカー溶液からなる薄層を含む、請求項 75 に記載の方法。

【請求項 84】

前記ポリリンカー溶液が、チタニウム (IV) ブトキシドポリマーを含む、請求項 83 に記載の方法。

【請求項 85】

前記ポリリンカー溶液が、長鎖の巨大分子を含む、請求項 83 に記載の方法。

【請求項 86】

前記基材材料が、柔軟で著しく光透過性である基材からなる、請求項 75 に記載の方法。

【請求項 87】

前記基材材料が、導電性材料からなる、請求項 75 に記載の方法。

【請求項 88】

前記基材材料が、柔軟で著しく光透過性である基材上に配置された導電性材料を含む、請求項 87 に記載の方法。

【請求項 89】

前記導電性材料が、インジウムスズ酸化物からなる、請求項 87 に記載の方法。

【請求項 90】

第 1 の柔軟で著しく光透過性である基材上に配置されたプライマー層と、

前記プライマー層上に配置された、半導体酸化物ナノ粒子懸濁物を含む相互接続された感光性ナノ粒子材料と、

電荷輸送材料と、

第 2 の柔軟で著しく光透過性である基材と、

を含み、前記プライマー層、前記相互接続された感光性ナノ粒子材料、及び前記電荷輸送材料の全てが、前記第 1 及び第 2 の柔軟で著しく光透過性である基材の間に配置されている、柔軟な太陽電池。

【請求項 91】

前記感光性ナノ粒子材料が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化テルビウム、酸化タンタル、及びそれらの組合せ、から成る群から選択される材料のナノ粒子からなる、請求項 90 に記載の柔

10

20

30

40

50

軟な太陽電池。

【請求項 9 2】

前記プライマー層が、真空コーティングされた半導体酸化物フィルムを含む、請求項 9 0 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 9 3】

前記真空コーティングされた半導体酸化物フィルムが、二酸化チタンフィルムからなる、請求項 9 2 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 9 4】

前記プライマー層が、半導体酸化物微粒子の薄層からなる、請求項 9 0 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 9 5】

前記半導体酸化物微粒子の薄層が、二酸化チタンを含む、請求項 9 4 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 9 6】

前記半導体酸化物微粒子の薄層が、酸化スズを含む、請求項 9 0 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 9 7】

前記プライマー層が、ポリリンカー溶液の薄層からなる、請求項 9 0 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 9 8】

前記ポリリンカー溶液が、チタニウム (IV) ブトキシドポリマーを含む、請求項 9 7 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 9 9】

前記ポリリンカー溶液が、長鎖の巨大分子を含む、請求項 9 7 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 1 0 0】

前記第 1 の柔軟で著しく光透過性である基材上に、導電性材料が配置されている、請求項 9 0 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 1 0 1】

前記導電性材料が、インジウムスズ酸化物からなる、請求項 1 0 0 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 1 0 2】

太陽電池用のナノ粒子層調合物であって、
溶媒中に分散しているナノ粒子と、
前記溶媒中に溶解し得るポリマーバインダと、
機械的に安定なナノ粒子フィルムを形成するための、(i) 前記ナノ粒子及び(ii) 前記ポリマーバインダを含む溶液がその上に配置される基材材料と、
を含む、調合物。

【請求項 1 0 3】

前記機械的に安定なナノ粒子フィルムが、実質的に室温で形成される、請求項 1 0 2 に記載の調合物。

【請求項 1 0 4】

前記溶液が、酢酸をさらに含む、請求項 1 0 2 に記載の調合物。

【請求項 1 0 5】

前記機械的に安定なナノ粒子フィルムが、半導体酸化物を含む、請求項 1 0 2 に記載の調合物。

【請求項 1 0 6】

前記機械的に安定なナノ粒子フィルムが、二酸化チタンナノ粒子を含む、請求項 1 0 2 に記載の調合物。

【請求項 1 0 7】

10

20

30

40

50

前記ポリマーバインダに対する前記二酸化チタンナノ粒子の比が、重量で約100:0.1～約100:20からなる、請求項106に記載の調合物。

【請求項108】

前記ポリマーバインダに対する前記二酸化チタンナノ粒子の比が、重量で約100:1～約100:10からなる、請求項106に記載の調合物。

【請求項109】

前記溶媒が、水を含む、請求項102に記載の調合物。

【請求項110】

前記溶媒が、有機化合物を含む、請求項102に記載の調合物。

【請求項111】

前記ポリマーバインダが、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース、ヒロソキシプロピルセルロース、及びポリビニルアルコールから成る群のうちの1つから選択される、請求項102に記載の調合物。

【請求項112】

前記ナノ粒子材料を相互接続させるためのポリマー連結剤をさらに含む、請求項102に記載の調合物。

【請求項113】

前記基材材料が、柔軟で著しく光透過性である基材である、請求項102に記載の調合物。

【請求項114】

太陽電池内のナノ粒子層を形成する方法であって、
溶媒中に分散しているナノ粒子材料を設けるステップと、
前記溶媒にポリマーバインダを分散させるステップと、
前記ナノ粒子材料及び前記ポリマーバインダを含む溶液を基材材料に適用し、機械的に安定なナノ粒子フィルムを形成するステップと、
を包含する、方法。

【請求項115】

前記機械的に安定なナノ粒子フィルムが、半導体酸化物を含む、請求項114に記載の方法。

【請求項116】

前記機械的に安定なナノ粒子フィルムが、実質的に室温で形成される、請求項114に記載の方法。

【請求項117】

前記溶液を適用した後に、実質的に約150℃の温度で前記基材材料を乾燥させるステップをさらに包含する、請求項114に記載の方法。

【請求項118】

前記温度が、約50℃～約150℃である、請求項117に記載の方法。

【請求項119】

前記溶液が、さらに酢酸を含む、請求項114に記載の方法。

【請求項120】

前記ナノ粒子材料が、二酸化チタンナノ粒子からなる、請求項114に記載の方法。

【請求項121】

前記ポリマーバインダに対する前記二酸化チタンナノ粒子の比が、重量で約100:0.1～約100:20からなる、請求項120に記載の方法。

【請求項122】

前記ポリマーバインダに対する前記二酸化チタンナノ粒子の比が、重量で約100:1～約100:10からなる、請求項120に記載の方法。

【請求項123】

前記溶媒が、水を含む、請求項114に記載の方法。

【請求項124】

10

20

30

40

50

前記溶媒が、有機化合物を含む、請求項 1 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 2 5】

前記ポリマーバインダが、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、及びポリビニルアルコールから成る群のうちの 1 つから選択される、請求項 1 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 2 6】

前記ポリマー連結剤を供給し、約 3 0 0 ℃未満の温度で前記基材材料上の前記ナノ粒子材料を相互接続させるステップをさらに包含する、請求項 1 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 2 7】

前記温度が、約 2 0 0 ℃未満である、請求項 1 2 6 に記載の方法。

【請求項 1 2 8】

前記温度が、およそ室温である、請求項 1 2 6 に記載の方法。

【請求項 1 2 9】

前記基材材料が、柔軟で著しく光透過性である基材からなる、請求項 1 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 3 0】

第 1 及び第 2 の柔軟で著しく光透過性である基材の間に配置された電荷輸送層と、溶媒中に分散している半導体酸化物ナノ粒子材料及び前記溶媒中に溶解し得るポリマーバインダを含む、相互接続された感光性ナノ粒子材料と、

を含み、前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、前記第 1 の柔軟で著しく光透過性である基材に適用されている、柔軟な太陽電池。

【請求項 1 3 1】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ポリマー連結剤で連結されているナノ粒子からなる、請求項 1 3 0 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 1 3 2】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化テルビウム、酸化タンタル、及びそれらの組合せ、から成る群から選択される、請求項 1 3 0 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 1 3 3】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、キサランチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及びピロールから成る群から選択される分子を含んで成る感光剤を含む、請求項 1 3 0 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 1 3 4】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、二価及び三価の金属から成る群から選択される金属イオンを含んで成る感光剤を含む、請求項 1 3 0 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 1 3 5】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも 1 つを含んで成る感光剤を含む、請求項 1 3 0 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 1 3 6】

前記電荷輸送材料が、レドックス電解質系を含む、請求項 1 3 0 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 1 3 7】

前記第 1 及び第 2 の基材のうち少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート材料からなる、請求項 1 3 0 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 1 3 8】

前記溶媒が、水を含む、請求項 1 3 0 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 1 3 9】

前記溶媒が、有機化合物を含む、請求項 1 3 0 に記載の柔軟な太陽電池。

10

20

30

40

50

【請求項 140】

前記ポリマーバインダが、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、及びポリビニルアルコールから成る群のうちの1つから選択される、請求項 130 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 141】

電磁エネルギーを受容するための増感剤色素と、
前記増感剤色素と共吸着するための配位結合基を備える共増感剤と、
を含む、太陽電池用の感光剤。

【請求項 142】

前記増感剤色素が、シス-ビス（イソチオシアナト）ビス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）-ルテニウム（II）を含む、請求項 141 に記載の感光剤。

【請求項 143】

前記共増感剤が、芳香族アミンを含む、請求項 141 に記載の感光剤。

【請求項 144】

前記共増感剤が、カルバゾールを含む、請求項 141 に記載の感光剤。

【請求項 145】

前記共増感剤が、ジフェニルアミノ安息香酸を含む、請求項 141 に記載の感光剤。

【請求項 146】

前記共増感剤が、2,6ビス（4-安息香酸）-4-（4-N,N-ジフェニルアミノ）フェニルピリジンカルボン酸を含む、請求項 141 に記載の感光剤。

【請求項 147】

前記共増感剤が、N',N-ジフェニルアミノフェニルプロピオン酸を含む、請求項 141 に記載の感光剤。

【請求項 148】

前記配位結合基が、カルボキシ誘導体からなる、請求項 141 に記載の感光剤。

【請求項 149】

前記配位結合基が、ホスフェート基からなる、請求項 141 に記載の感光剤。

【請求項 150】

前記配位結合基が、キレート基からなる、請求項 141 に記載の感光剤。

【請求項 151】

前記キレート基が、オキシムからなる、請求項 150 に記載の感光剤。

【請求項 152】

前記キレート基が、アルファケトエノラートからなる、請求項 150 に記載の感光剤。

【請求項 153】

前記共増感剤の濃度が、前記増感剤色素濃度の約 50 mol % 未満である、請求項 141 に記載の感光剤。

【請求項 154】

前記共増感剤の濃度が、前記増感剤色素濃度の約 1 mol % ～ 約 20 mol % である、請求項 141 に記載の感光剤。

【請求項 155】

前記共増感剤の濃度が、前記増感剤色素濃度の約 1 mol % ～ 約 5 mol % である、請求項 141 に記載の感光剤。

【請求項 156】

前記共増感剤に対する前記増感剤色素の濃度比が、20/1 である、請求項 141 に記載の感光剤。

【請求項 157】

電磁エネルギーを受容するための増感剤色素と、
配位結合基を備える共増感剤と、

感光性ナノ粒子層を形成するために前記増感剤及び前記共増感剤が共吸着するための表

10

20

30

40

50

面を含む、相互接続されたナノ粒子材料と、
を含む、太陽電池内の感光性ナノ粒子層。

【請求項 158】

前記感光性ナノ粒子増が、半導体酸化物ナノ粒子を含む、請求項 157 に記載の感光性ナノ粒子層。

【請求項 159】

前記増感剤色素が、シス-ビス（イソチオシアナト）ビス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）-ルテニウム（II）を含む、請求項 157 に記載の感光性ナノ粒子層。

【請求項 160】

前記共増感剤が、芳香族アミンを含む、請求項 157 に記載の感光性ナノ粒子層。

10

【請求項 161】

前記共増感剤が、カルバゾールを含む、請求項 157 に記載の感光性ナノ粒子層。

【請求項 162】

前記共増感剤が、ジフェニルアミノ安息香酸を含む、請求項 157 に記載の感光性ナノ粒子層。

【請求項 163】

前記共増感剤が、2,6ビス（4-安息香酸）-4-（4-N,N-ジフェニルアミノ）フェニルピリジンカルボン酸を含む、請求項 157 に記載の感光性ナノ粒子層。

【請求項 164】

前記共増感剤が、N',N-ジフェニルアミノフェニルプロピオン酸を含む、請求項 157 に記載の感光性ナノ粒子層。

20

【請求項 165】

前記配位結合基が、カルボキシ誘導体からなる、請求項 157 に記載の感光性ナノ粒子層。

【請求項 166】

前記配位結合基が、ホスフェート基からなる、請求項 157 に記載の感光性ナノ粒子層。

【請求項 167】

前記配位結合基が、キレート基からなる、請求項 157 に記載の感光性ナノ粒子層。

【請求項 168】

前記キレート基が、オキシムからなる、請求項 167 に記載の感光性ナノ粒子層。

30

【請求項 169】

前記キレート基が、アルファクトエノラートからなる、請求項 167 に記載の感光性ナノ粒子層。

【請求項 170】

前記共増感剤の濃度が、前記増感剤色素濃度の約 50 mol % 未満である、請求項 157 に記載の感光性ナノ粒子層。

【請求項 171】

前記共増感剤の濃度が、前記増感剤色素濃度の約 1 mol % ～ 約 20 mol % である、請求項 157 に記載の感光性ナノ粒子層。

40

【請求項 172】

前記共増感剤の濃度が、前記増感剤色素濃度の約 1 mol % ～ 約 5 mol % である、請求項 157 に記載の感光性ナノ粒子層。

【請求項 173】

前記共増感剤に対する前記増感剤の濃度比が、20/1 である、請求項 157 に記載の感光性ナノ粒子層。

【請求項 174】

太陽電池内の感光性ナノ粒子層を形成する方法であって、

電磁エネルギーを受容するための増感剤色素を設けるステップと、

相互接続されたナノ粒子材料の表面上に、配位結合基を備える共増感剤を共吸着させて

50

、感光性ナノ粒子層を形成させるステップと、
を包含する方法。

【請求項 175】

前記感光性ナノ粒子層が、半導体酸化物ナノ粒子を含む、請求項 174 に記載の方法。

【請求項 176】

前記増感剤色素が、シス-ビス（イソチオシアナト）ビス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）-ルテニウム（II）を含む、請求項 174 に記載の方法。

【請求項 177】

前記共増感剤が、芳香族アミンを含む、請求項 174 に記載の方法。

【請求項 178】

前記共増感剤が、カルバゾールを含む、請求項 174 に記載の方法。

【請求項 179】

前記共増感剤が、ジフェニルアミノ安息香酸を含む、請求項 174 に記載の方法。

【請求項 180】

前記共増感剤が、2,6ビス（4-安息香酸）-4-（4-N,N-ジフェニルアミノ）フェニルピリジンカルボン酸を含む、請求項 174 に記載の方法。

【請求項 181】

前記共増感剤が、N',N-ジフェニルアミノフェニルプロピオン酸を含む、請求項 174 に記載の方法。

【請求項 182】

前記配位結合基が、カルボキシ誘導体からなる、請求項 174 に記載の方法。

【請求項 183】

前記配位結合基が、ホスフェート基からなる、請求項 174 に記載の方法。

【請求項 184】

前記配位結合基が、キレート基からなる、請求項 174 に記載の方法。

【請求項 185】

前記キレート基が、オキシムからなる、請求項 184 に記載の方法。

【請求項 186】

前記キレート基が、アルファケトエノラートからなる、請求項 184 に記載の方法。

【請求項 187】

前記共増感剤の濃度が、前記増感剤色素濃度の約 50 mol % 未満である、請求項 174 に記載の方法。

【請求項 188】

前記共増感剤の濃度が、前記増感剤色素濃度の約 1 mol % ~ 20 mol % である、請求項 174 に記載の方法。

【請求項 189】

前記共増感剤の濃度が、前記増感剤色素濃度の約 1 mol % ~ 5 mol % である、請求項 174 に記載の方法。

【請求項 190】

前記共増感剤に対する前記増感剤色素の濃度比が、20/1 である、請求項 174 に記載の方法。

【請求項 191】

(i) 電磁エネルギーを受容するための増感剤色素及び (ii) 配位結合基を備える共増感剤を含んで成り、その両方が相互接続されたナノ粒子材料の表面上に吸着している、相互接続された感光性ナノ粒子材料と、

第 1 及び第 2 の柔軟で著しく光透過性である基材と、
電荷輸送材料と、

を含み、前記電荷輸送材料及び前記相互接続された感光性ナノ粒子材料の両方が前記第 1 及び第 2 の柔軟で著しく光透過性である基材の間に配置されている、柔軟な太陽電池。

【請求項 192】

10

20

30

40

50

前記増感剤色素が、シス-ビス（イソチオシアナト）ビス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）-ルテニウム（II）を含む、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項193】

前記共増感剤が、芳香族アミンを含む、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項194】

前記共増感剤が、カルバゾールを含む、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項195】

前記共増感剤が、ジフェニルアミノ安息香酸を含む、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項196】

前記共増感剤が、2,6ビス（4-安息香酸）-4-（4-N,N-ジフェニルアミノ）フェニルピリジンカルボン酸を含む、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項197】

前記共増感剤が、N',N-ジフェニルアミノフェニルプロピオン酸を含む、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項198】

前記配位結合基が、カルボキシ誘導体を含む、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項199】

前記配位結合基が、ホスフェート基を含む、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項200】

前記配位結合基が、キレート基を含む、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項201】

前記キレート基が、オキシムからなる、請求項200に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項202】

前記キレート基が、アルファクトエノラートからなる、請求項200に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項203】

前記共増感剤の濃度が、前記増感剤色素濃度の約50mol%未満である、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項204】

前記共増感剤の濃度が、前記増感剤色素濃度の約1mol%～約20mol%である、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項205】

前記共増感剤の濃度が、前記増感剤色素濃度の約1mol%～約5mol%である、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項206】

前記共増感剤に対する前記増感剤色素の濃度比が、20/1である、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項207】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ポリマー連結剤によって連結されているナノ粒子を含む、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項208】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、実質的に10nm～40nmの範囲の平均径を有する粒子を含む、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項209】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、相互接続された二酸化チタンナノ粒子を含む、請求項191に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項210】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化テルビウム、酸化タンタル、及びそ

10

20

30

40

50

これらの組合せ、から成る群から選択される、請求項 191 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 211】

前記電荷輸送材料が、電解質レドックス系を含む、請求項 191 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 212】

前記電荷輸送材料が、ポリマー電解質を含む、請求項 191 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 213】

前記電荷輸送材料が、入射可視光の少なくとも約 60% を透過させる、請求項 191 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 214】

前記第 1 及び第 2 の柔軟で著しく光透過性である基材の少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート材料からなる、請求項 191 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 215】

前記第 1 及び第 2 の柔軟で著しく光透過性である基材の間に配置された、触媒作用を示す媒体層をさらに含む、請求項 191 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 216】

前記触媒作用を示す媒体層が、白金を含む、請求項 215 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 217】

前記第 1 及び第 2 の柔軟で著しく光透過性である基材の少なくとも一方の上に配置された導電性材料をさらに含む、請求項 191 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 218】

前記導電性材料が、インジウムスズ酸化物からなる、請求項 217 に記載の柔軟な太陽電池。

【請求項 219】

前記第 1 及び第 2 の基材の少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート材料からなる、請求項 130 に記載の柔軟な太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、本願譲受人がその全てを所用している、2002 年 1 月 25 日付け米国特許出願第 10/057、394 号、2002 年 1 月 25 日付け米国分割特許出願第 60/351、691 号、2002 年 3 月 29 日付け米国分割特許出願第 60/368、832 号、2002 年 7 月 31 日付け米国分割特許出願第 60/400、289 号に対する優先権を主張するものである。

本発明の分野

本発明は、概して、太陽電池デバイスの分野、より詳細には、太陽電池を製造するための化学構造、要素、材料に関する。

【背景技術】

【0002】

本発明の背景

液体電解質と、色素でコーティングされた焼結酸化チタンとの浸透ネットワーク (percolating network) から構成される薄膜太陽電池が、スイス連邦技術研究所において、マイケルグレッツェル博士らによって開発された。これらの太陽電池デバイスは、色素増感太陽電池 (「DSSC」) として称される電池の一般分類の範囲に含まれる。従来技術では、DSSC の製造には、ナノ粒子間の十分な相互接続性及びナノ粒子と透明基材との高い接着性を達成するために、高温焼結プロセス (> 約 400℃) が必要とされる。グレッツェル太陽電池は比較的安価な原材料から製造されるが、当該電池を製造するのに利用される高温焼結技術によって、電池基材はガラスのような剛体透明材料に制限され、それによって、その製造はバッチプロセスに限定され、その用途は剛体構造を許容し得るものに限定され

10

20

30

40

50

る。さらに、高温焼結プロセスは、焼結させるのに要するエネルギーに起因して、太陽電池の製造コストを増大させる。

【0003】

DSSCの性能を向上させるために、科学者は、増感剤色素の分子吸光係数、スペクトル帯幅、及び電荷輸送効率を高めることに関心をよせてきた。増感剤色素からナノ粒子への電荷輸送効率を向上させ、ナノ粒子から増感剤色素への電子の逆輸送を減少させるために有効な方法は、今までのところ、示されていない。さらに、液体電解質を備えるDSSCの太陽光変換効率が、シリコンや他の無機系太陽電池で得られるそれらに近づきつつあることが報告されているが、液体電解質は、環境問題のみならず長期耐久性問題をも引き起こす漏れを起こしやすい。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

一実施形態において、本発明は、比較的低温で薄膜太陽電池の製造を可能にするポリマー連結剤を提供することによって、従来技術の不十分な点に取り組む。これによって、例えば、幾分熱に敏感なポリマー材料から構築された基材をはじめとする柔軟な基材の上に、当該電池を製造することが可能となる。加えて、本発明は、比較的簡便な連続製造プロセスによって容易に製造し得る太陽電池、並びに太陽電池の製造法を提供する。例えば、従来技術で限定されていたパッチプロセスの代わりに、ロール・トゥー・ロールプロセスを用いることができる。より詳細には、一実施形態では、本発明は、ポリマー連結剤を用いることで、軽減された加熱を用いて又は加熱を用いないで、DSSC内の金属酸化物ナノ粒子を相互に接続させる方法を提供する。例を示せば、およそ室温であるいは約300℃未満の高い温度で、n-ブタノールのような溶媒中に分散した適切なポリマー連結剤にナノ粒子を接触させることで、金属酸化物ナノ粒子を相互に接続させることができる。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

一実施形態では、本発明は、電解質組成物、並びに固体電解質あるいは固体様電解質の調製法を提供し、従来技術の不十分な点に取り組む。液体電解質を固体あるいは固体様電解質に置き換えることで、ロールトゥロールプロセスもしくはウェブプロセスのような連続製造プロセスを用いて柔軟な太陽電池を製造することが容易となる。ゲル電解質もまた、電解質漏洩問題の改善に寄与し、従来のDSSCが抱えていた長期耐久性問題に取り組むのに役立つ。さらに、比較的低温で、例えば約300℃未満あるいは室温で、液体電解質のゲル化を生じさせる処理及び組成物もまた、そのような低温での柔軟な太陽電池の製造を実施可能とする。

30

【0006】

種々の態様において、本発明のゲル電解質は、適切なレドックス活性成分、及び金属イオン錯体形成プロセスによってゲル化された、少量の、複数のリガンドを備えるポリマー分子や非ポリマー分子を含む。種々の実施形態において、複数のサイトで金属イオンと錯体を形成し得る（例えば、束縛基の存在によって）有機化合物が用いられる。所与のレドックス成分は、それ自体液体であっても、又は液体溶媒中に溶解している固体成分であってもよい。束縛基とは、電子密度の高い少なくとも1つのドナー原子、例えば、特に酸素、窒素、硫黄、三価のリンを含むもの、を有する官能基である。非ポリマー物質あるいはポリマー物質に存在し得る複数の束縛基は、当該物質の側鎖あるいは主鎖部分の何れかに存在することができ、又は dendrimer あるいは スターバースト分子の一部として存在することができる。本発明の種々の態様に従って金属イオン、特にリチウムイオンを無機の液体電解質組成物に導入することによって、光電流及び開回路電圧が向上し、電池効率が高くなる。さらに、本発明は、太陽電池、電解質組成物、ゲル化合物、及びゲル電解質とリチウムを含有する化合物を組み入れる関連する方法を提供する。

40

【0007】

一実施形態では、本発明は、低温（<約300℃）で太陽電池を製造する際に、基材材

50

料に対する太陽電池の接着性を高める方法及び化学組成物を提供することによって、従来技術の不十分な点に取り組む。柔軟で透明な基材を基材材料に利用することで、本発明の方法及び化学組成物は、連続製造プロセスで製造された薄膜太陽電池の性能を向上させ、また、製造コストを低下させる。

【0008】

一実施形態では、本発明は、柔軟で透明な基材上に室温でコーティングされ得る色素増感された金属酸化物ナノ粒子をはじめとする、半導体酸化物調合物を提供することによって、従来技術の不十分な点に取り組む。より詳細には、一実施形態では、本発明は、約50℃～約150℃の温度で乾燥する際にも、柔軟で透明な基材あるいは導電体でコーティングされた基材に十分に付着している、機械的に安定なチタニアナノ粒子を提供する。当該機械的に安定なチタニアナノ粒子によって、比較的低温で且つ連続製造プロセスを用いて薄膜太陽電池を製造することが可能となる。

【0009】

一実施形態では、本発明は、増感剤色素の性能を高める共増感剤を提供することによって、従来技術の不十分な点に取り組む。共増感剤は、相互接続された半導体酸化物ナノ粒子材料の表面上に、前記増感剤色素と共に共吸着する。共増感剤は、電荷輸送を向上させ且つ相互接続された半導体酸化物ナノ粒子材料から増感剤色素への電子の逆輸送を減少させることで、17%も太陽電池効率を高めることが実証されている。共増感剤は、芳香族アミン、カルバゾール、及び他の縮合環類似体を含み、アクセプターへ電子を供与し安定なカチオンラジカルを形成する能力を有する材料の一種に属する。

【0010】

従って、一態様では、本発明は、低温でナノ粒子を相互接続させる方法を提供し、それには、ポリマー連結剤と溶媒とを含む溶液を設けること、並びに該溶液に約300℃未満の温度で複数の金属酸化物ナノ粒子を接触させることが包含され、ここで、前記溶液は前記複数の金属酸化物ナノ粒子の少なくとも一部を相互接続させるのに十分な濃度で前記ポリマー連結剤を含んでいる。当該方法の種々の実施形態では、前記温度は、約200℃未満、約100℃未満、あるいはおよそ室温である。一実施形態では、ポリマー連結剤は、長鎖の巨大分子を含む。長鎖の巨大分子は、前記複数の金属酸化物ナノ粒子の化学構造と実質的に同じ主鎖構造を有し、1つ又は複数の反応性基が当該主鎖構造に結合している。他の実施形態では、複数の金属酸化物ナノ粒子は、式 M_xO_y の化学構造を有し、ここでx及びyは整数である。例を示せば、Mとして、Ti、Zr、W、Nb、Ta、Tb、あるいはSnが挙げられる。

【0011】

一実施形態では、ポリマー連結剤は、ポリ(n-ブチルチタネート)である。他の実施形態では、前記溶液の溶媒は、n-ブタノールである。当該方法の種々の実施形態において、複数の金属酸化物ナノ粒子の少なくとも一部を相互接続させるための機構は、複数の金属酸化物ナノ粒子に結合している1つ又は複数の反応性基によって形成された物理的あるいは電氣的ブリッジである。複数の金属酸化物ナノ粒子は、例えば、基材上に薄いフィルムとして配置することができる。当該方法の種々の実施形態では、金属酸化物ナノ粒子は、例えば、ポリマー連結剤を含む溶液中に基材を浸漬させることによって、ポリマー連結剤を含む溶液を基材上に噴霧することによって、又はポリマー連結剤を含む溶液を基材上に散布することによって、基材上に配置される。一実施形態では、複数の金属酸化物ナノ粒子を基材上に散布し、次いでポリマー連結剤を含む溶液を基材上に配置する。他の実施形態では、当該方法は、金属酸化物ナノ粒子を修飾溶液に接触させるステップを包含する。さらに他の実施形態では、複数の金属酸化物ナノ粒子には、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化タンタル、酸化スズ、酸化テルビウム、及び1つ又は複数のそれらの組合せ、が含まれる。

【0012】

他の態様では、本発明は、(1) 式 $-[O-M(OR)_i-]_n-$ のポリマー連結剤；(2) 式 M_xO_y を有する、複数の金属酸化物ナノ粒子；及び(3) 溶媒を含んで成るポリマー連結剤溶液を

10

20

30

40

50

提供し、ここで i 、 m 、 x 、及び y は1以上の整数である。一実施形態では、 M は、 Ti 、 Zr 、 Sn 、 W 、 Nb 、 Ta 、あるいは Tb である。 R は、水素原子、アルキル、アルケン、アルキン、芳香族、あるいはアシル基とし得る。本実施形態では、溶液は、約300℃未満の温度で複数の金属酸化物ナノ粒子の少なくとも一部を相互に接続させるのに十分な濃度にて、ポリマー連結剤を含有することが好ましい。他の実施形態では、ポリマー連結剤溶液は、約100℃未満の温度で複数のナノ粒子の少なくとも一部を相互接続させるために十分な濃度にて、ポリマー連結剤を含有する。一実施形態では、例えば、当該ポリリンカー溶液は、 n -ブタノール中に1%（重量で）にてポリ（ n -ブチルチタネート）を含んで成るものである。

【0013】

他の態様では、本発明は、相互接続された感光性ナノ粒子材料及び電荷輸送材料を含んで成り、その両方が第1及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材の間に配置されている、柔軟な太陽電池を提供する。相互接続された感光性ナノ粒子材料は、ポリマー連結剤によって連結されたナノ粒子を含むことができる。当該太陽電池の一実施形態では、相互接続された感光性ナノ粒子材料は、平均粒径が実質的に約5 nm～約80 nmである粒子を含む。他の実施形態では、相互接続された感光性ナノ粒子材料は、相互接続された二酸化チタンナノ粒子である。相互接続された感光性ナノ粒子材料には、例えば、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化タンタル、酸化スズ、酸化テルビウム、あるいは1つ又は複数のそれらの組合せ、を用いることができる。相互接続された感光性ナノ粒子材料は、キサランチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及び／又はピロールのような感光剤を含むことができる。感光剤は、二価あるいは三価の金属などの金属イオンを含むことができる。感光剤はまた、少なくとも1つの、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体を含むことができる。当該太陽電池の一実施形態では、電荷輸送媒体はポリマー電解質である。一形態によれば、電荷輸送材料は、入射可視光の少なくとも約60%を透過させる。

【0014】

当該太陽電池の一実施形態では、第1及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材の少なくとも一方は、透明な基材（例えば、ポリエチレンテレフタレートあるいはポリエチレンナフタレート材料）を含む。他の実施形態では、太陽電池は、第1及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材の間に配置されている、触媒作用を示す媒体層を備える。触媒作用を示す媒体層は、例えば、白金である。他の実施形態では、太陽電池は、第1及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材の少なくとも一方の上に配置された、導電体材料を備える。他の実施形態では、導電体材料は、例えば、インジウムスズ酸化物である。

【0015】

一態様では、本発明は、太陽電池において使用されるように適合された電解質組成物を提供する。当該電解質組成物は、金属イオン、及び複数のサイトで前記金属イオンと錯体を形成し得る有機化合物を含む。一実施形態では、当該有機化合物は、前記種類のポリマー化合物から得られる。金属イオンはリチウムとすることができる。種々の実施形態において、有機化合物として、例えば、ポリ（4-ビニルピリジン）、ポリ（2-ビニルピリジン）、ポリエチレンオキサイド、ポリウレタン、ポリアミド、及び／又は多の適切な化合物が挙げられる。ゲル化化合物には、式 LiX を有するリチウム塩を用いることができ、ここで X は、例えばハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン酸、トリフルオロメチルスルホネート、あるいはヘキサフルオロホスフェートのような適切なアニオンである。一実施形態では、電解質組成物は、少なくとも約0.05 Mの濃度にてヨウ素を含む。

【0016】

他の態様では、本発明は、太陽電池において使用するための電解質溶液を提供する。当該電解質溶液は、式 M_iX_j の化合物を含む。 i 変数及び j 変数は、1以上である。 X は、ハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン酸、トリフルオロメチルスルホネート、ヘキサフルオロホスフェート、硫酸塩、炭酸塩、あるいはリン酸塩などの適切な一価あるいは多価のアニオンであり、 M は、 Li 、 Cu 、 Ba 、 Zn 、 Ni 、ランタニド、 Co 、 Ca 、 Al 、 Mg 、又は多の適切

10

20

30

40

50

な金属などの一価あるいは多価の金属カチオンである。

【0017】

他の態様では、本発明は、第1及び第2の著しく光透過性である基材、相互接続された感光性ナノ粒子材料、及び電解質レドックス系を含む太陽電池を提供し、この場合、相互接続された感光性ナノ粒子材料と電解質レドックス系は両方とも、柔軟な太陽電池の2つの基材の間に配置されている。当該太陽電池の一実施形態では、電解質レドックス系は、金属イオンを含んで成るゲル化合物；複数のサイトで金属イオンと錯体を形成し得るポリマー化合物；電解質溶液を含む。一実施形態では、金属イオンはリチウムである。他の実施形態では、電解質溶液は、少なくとも0.05Mのヨウ素濃度を有するイミダゾリウムヨウ化物ベースのイオン性液体と、*t*-ブチルピリジン、メチルベンズイミダゾール、あるいは自由電子対を有し且つチタニア上に吸着し得る他の化学種のような非活性化剤を含む。

10

【0018】

他の態様では、本発明は、DSSCにおいて使用するための電解質溶液をゲル化させる方法を提供する。当該方法は、電解質溶液を設けるステップと、複数のサイトで錯体を形成し得る物質とそれらのサイトで錯体を形成する金属イオンとを前記電解質溶液に添加するステップとを包含する。種々の実施形態において、当該方法の前記ステップは、50℃未満の温度且つ標準圧力にて実施される。金属イオンには、リチウムを用いることができる。一実施形態では、電解質溶液のゲル化速度は、電解質溶液中の対イオン濃度を変化させることによって制御される。アニオンの素性を変えることで、ゲル化の速度と率が制御される。例えば、所与の実験条件下で同じリチウムイオン濃度を用いた場合には、ヨウ化物を用いた場合に示されるゲル化率の方が、塩化物やチオシアン酸の場合に確認されたゲル化率よりも高い。従って、対イオンの素性を変えることは、ゲル化速度を変化させる機構をもたらす。

20

【0019】

さらに他の態様では、本発明は、太陽電池の電解質内部の化学種への電子の移動を減少させる方法を提供する。当該方法は、始めに色素増感層を備える太陽電池部分及び複数のサイトで錯体を形成し得る化合物を含む電解質溶液とを設けるステップを包含する。次いで、化合物MXを、ゲル電解質を形成させるのに十分な量にて電解質溶液に添加する。ここで、Mはアルカリ金属であり、Xはハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン酸、トリフルオロメチルスルホネート、あるいはヘキサフルオロホスフェートなどの適切なアニオンである。次いで、本発明の本態様では、ゲル電解質を太陽電池部分に組み入れる。

30

【0020】

他の態様では、本発明は、太陽電池において使用されるように適合された電解質組成物を提供する。当該電解質組成物は、イミダゾリウムヨウ化物を含む約90wt%のイオン性液体、0~10wt%の水、少なくとも0.05Mの濃度のヨウ素、及びメチルベンズイミダゾールを含んで成る混合物を含む。一実施形態では、前記イミダゾリウムヨウ化物ベースのイオン性液体は、ブチルメチルイミダゾリウムイオジド、プロピルメチルイミダゾリウムイオジド、ヘキシルメチルイミダゾリウムイオジド、あるいはそれらの組合せなど、から選択される。当該電解質組成物は、LiClを含むことができる。種々の実施形態において、LiClの量は、約1wt%LiCl~6wt%LiCl、あるいは少なくとも約1wt%LiCl、あるいは約6wt%LiCl未満、である。他の実施形態では、当該電解質組成物は、LiIを含む。種々の実施形態において、LiIの量は、約1wt%LiI~6wt%LiI、あるいは少なくとも約1wt%LiI、あるいは約6wt%LiI未満、である。

40

【0021】

一態様では、本発明は、基材材料上に半導体酸化物ナノ粒子層を形成させる方法を提供する。当該方法は、基材材料を設けること、該基材材料上に半導体酸化物を含むプライマー層でコーティングすること、及び約300℃未満の温度で前記プライマー層上に半導体酸化物ナノ粒子懸濁物をコーティングすること、を包含し、この場合、プライマー層は、基材材料に対する半導体酸化物ナノ粒子懸濁物の接着性を高める。種々の実施形態では、

50

前記温度は、約150℃未満あるいはおよそ室温である。当該方法の一実施形態では、プライマー層は、真空コーティングされた半導体酸化物フィルムを含む。当該フィルムには、フィルム状の二酸化チタン、又は半導体酸化物微粒子からなる薄いコーティングが含まれ得る。種々の実施形態では、半導体酸化物微粒子からなる薄いコーティングには、二酸化チタン又は酸化スズが含まれる。当該方法の一実施形態では、プライマー層は、ポリリンカー溶液からなる薄層を含む。ポリリンカー溶液は、チタニウム(IV)ブトキシドポリマーとすることも、又は長鎖の巨大分子を含むこともできる。当該方法の一実施形態では、基材材料には、柔軟で著しく光透過性である基材が含まれる。基材材料には、導電性材料(例えば、インジウムスズ酸化物)を用いることができる。基材材料はまた、柔軟で著しく光透過性である基材上に配置された導電性材料を含むことができる。

10

【0022】

他の態様では、本発明は、第1の柔軟で著しく光透過性である基材の上に配置されたプライマー層、該プライマー層上に配置された、半導体酸化物ナノ粒子懸濁物を含む相互接続された感光性ナノ粒子材料、電荷輸送材料、及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材を含んで成る、柔軟な太陽電池を提供する。プライマー層、相互接続された感光性ナノ粒子材料、及び電荷輸送材料は全て、第1及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材の間に配置されている。当該柔軟な太陽電池の一実施形態では、感光性ナノ粒子材料として、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化テルビウム、酸化タンタル、1つ又は複数のそれらの組合せ、などナノ粒子が挙げられる。プライマー層は、真空コーティングされた半導体酸化物フィルム、好ましくは二酸化チタンフィルム、を含むことができる。あるいはまた、プライマー層は、半導体酸化物、例えば二酸化チタンや酸化スズ、の微粒子から成る薄いコーティングを含むことができる。さらに他の実施形態では、プライマー層は、長鎖の巨大分子、あるいは好ましくはチタニウム(IV)ブトキシドポリマーを含むことができる。当該柔軟な太陽電池の一実施形態では、第1の柔軟で著しく光透過性である基材上に、導電性材料が配置されている。当該導電体には、インジウムスズ酸化物を用いることができる。

20

【0023】

一態様では、本発明は、太陽電池用の層調合物を提供する。当該調合物は、溶媒中に分散したナノ粒子材料、及び前記溶媒中に溶解し得るポリマーバインダを含み、その両方が基材材料上に配置されて機械的に安定なナノ粒子フィルムを形成している。当該フィルムは室温で形成することができ、当該調合物には酢酸が含まれ得る。当該フィルムには、二酸化チタンナノ粒子が含まれ得る。ポリマーバインダに対する二酸化チタンナノ粒子の比は、重量で100:0.1~100:20、好ましくは重量で100:1~100:10とし得る。一実施形態では、溶媒は水であり、あるいはまた、溶媒は有機化合物である。種々の実施形態において、ポリマーバインダは、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、あるいはポリビニルアルコールである。当該調合物にはまた、ナノ粒子を相互接続させるためのポリマー連結剤が含まれ得る。一実施形態では、基材材料は、柔軟で著しく光透過性である基材である。

30

【0024】

他の態様では、本発明は、太陽電池内の層を形成する方法を提供する。当該方法は、ナノ粒子材料の分散した溶媒を設けること、該溶媒にポリマーバインダを分散させること、及び前記ナノ粒子材料及び前記ポリマーバインダを含む溶液を基材材料に適用して機械的に安定なナノ粒子フィルムを形成すること、を包含する。一実施形態では、機械的に安定なナノ粒子フィルムは、室温で形成することができる。当該方法はまた、前記溶液を適用した後に、約50℃~約150℃の温度で基材材料を乾燥させるステップを包含することもできる。

40

【0025】

他の態様では、本発明は、(1)第1及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材の間に配置された電荷輸送材料、及び(2)溶媒中に分散した半導体酸化物ナノ粒子材料と前

50

記溶媒に溶解し得るポリマーバインダとを含む、相互に接続された感光性ナノ粒子材料、を含んで成る柔軟な太陽電池を提供する。相互接続された感光性ナノ粒子材料が第1の柔軟で著しく光透過性である基材に適用され、電池が完成する。当該ナノ粒子材料には、ポリマー連結剤で連結されたナノ粒子が含まれ得る。一実施形態では、相互接続された感光性ナノ粒子材料には、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化テルビウム、酸化タンタル、又はそれらの組合せ、などのナノ粒子が含まれる。相互接続された感光性ナノ粒子材料は、例えば、キサンチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及びピロールなどの分子をそれ自体含んで成る感光剤を含むことができる。一実施形態では、感光剤にはまた、金属イオンが含まれる。感光剤には、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、又は鉄遷移金属錯体を用いることができる。基材材料には、ポリエチレンテレフタレートを用いることができる。一実施形態では、溶媒は水、あるいはまた、溶媒は有機化合物とし得る。種々の実施形態において、ポリマーバインダは、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ヒロソキシエチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、又はポリビニルアルコールである。

【0026】

一態様では、本発明は、太陽電池用の感光剤を提供し、当該感光剤は、電磁エネルギーを受容するための増感剤色素、及び金属酸化物ナノ粒子層の表面上に前記増感剤色素と共に共吸着するための配位結合基を備える共増感剤を含む。当該感光剤の一実施形態では、増感剤色素は、シス-ビス（イソチオシアナト）ビス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）-ルテニウム（II）である。種々の実施形態において、共増感剤は、芳香族アミンあるいはカルバゾールの何れかを含む。例えば、共増感剤には、ジフェニルアミノ安息香酸、2,6ビス（4-安息香酸）-4-（4-N,N-ジフェニルアミノ）フェニルピリジンカルボン酸、又はN',N-ジフェニルアミノフェニルプロピオン酸が含まれ得る。当該感光剤の種々の実施形態において、共増感剤の配位結合基には、カルボキシ誘導体、ホスフェート基、又はキレート基が含まれる。キレート基には、オキシム又はアルファケトエノラートを用いることができる。共増感剤の濃度は、増感剤色素濃度の約50m o 1%未満、例えば約1m o 1%~約20m o 1%、好ましくは1m o 1%~約5m o 1%、とし得る。共増感剤に対する増感剤色素の濃度比は、約20/1とし得る。

【0027】

他の態様では、本発明は、太陽電池における感光性ナノ粒子層を提供する。当該層は、電磁エネルギーを受容するための増感剤色素、配位結合基を備える共増感剤、及び感光性ナノ粒子層を形成させるために前記増感剤色素と前記共増感剤を共吸着させるための表面を有する、相互接続されたナノ粒子材料、を含む。感光性ナノ粒子層には、半導体酸化物ナノ粒子が含まれ得る。さらに他の態様では、本発明は、太陽電池における感光性ナノ粒子層を形成する方法を提供する。当該方法は、電磁エネルギーを受容するための増感剤色素を設けること、及び相互接続されたナノ粒子材料の表面上に、配位結合基を備える共増感剤を共吸着させて、感光性ナノ粒子層を形成させること、を包含する。感光性ナノ粒子層は、半導体酸化物ナノ粒子を含むことができる。一実施形態では、増感剤色素は、シス-ビス（イソチオシアナト）ビス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）-ルテニウム（II）である。種々の実施形態において、共増感剤には、芳香族アミン又はカルバゾール、例えば、ジフェニルアミノ安息香酸、2,6ビス（4-安息香酸）-4-（4-N,N-ジフェニルアミノ）フェニルピリジンカルボン酸、又はN',N-ジフェニルアミノフェニルプロピオン酸、の何れかが含まれる。一実施形態では、共増感剤の濃度は、増感色素濃度の約50m o 1%未満である。共増感剤の濃度は、約1m o 1%~約20m o 1%、好ましくは約1m o 1%~約20m o 1%とし得る。共増感剤に対する増感剤色素の濃度比は、約20/1とし得る。

【0028】

他の態様では、本発明は、（1）（i）電磁エネルギーを受容するための増感剤色素と（ii）配位結合基を備える共増感剤とを含む、相互に接続された感光性ナノ粒子材料、及

び(2)電荷輸送材料を含んで成る、柔軟な太陽電池を提供する。増感剤色素及び共増感剤の両方とも、相互接続されたナノ粒子材料の表面上に吸着している。電荷輸送材料及び相互に接続された感光性ナノ粒子材料は両方とも、第1及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材の間に配置されている。相互に接続された感光性ナノ粒子材料は、ポリマー連結剤によって連結されたナノ粒子を含むことができる。当該柔軟な太陽電池の一実施形態では、相互接続された感光性ナノ粒子材料は、実質的に約10nm～約40nmの範囲の平均粒径を有する粒子を含む。相互接続された感光性ナノ粒子材料には、例えば、相互接続された二酸化チタンナノ粒子、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化テルビウム、酸化タンタル、1つ又は複数のそれらの組合せ、を用いることができる。当該柔軟な太陽電池の一実施形態では、電荷輸送材料は、レドックス電解質系を含む。他の実施形態では、電荷輸送材料は、ポリマー電解質である。一形態によれば、電荷輸送材料は、入射可視光の少なくとも約60%を透過させる。

10

20

30

40

50

【0029】

当該柔軟な太陽電池の一実施形態では、第1及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材の少なくとも一方には、ポリエチレンテレフタレート材料が含まれる。他の実施形態では、当該柔軟な太陽電池は、第1及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材の間に配置された、触媒作用を示す媒体層を含む。当該触媒作用を示す媒体層は、例えば、白金である。他の実施形態では、当該太陽電池には、前記基材の少なくとも一方の上に配置された導電体材料が含まれる。他の実施形態では、導電体材料は、例えば、インジウムスズ酸化物である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

本発明の他の態様及び利点は、例示するためにのみ本発明の原理を説明する、以下の図面、詳細な説明、及び特許請求の範囲から明らかになるであろう。

【0031】

上記本発明の先述の及び他の目的、特徴、及び利点は、添付の図面と共に種々の例示的实施形態に関する以下の説明を読むことで、より十分に理解されよう。図面に関しては、種々の図面を通して、同じ符号は概して同じ要素を示している。図面は、必ずしも正確な縮尺率のものではなく、概して、本発明の原理を表す箇所を強調している。

【0032】

例示的实施形態の説明

A. ナノ粒子の低温での相互接続

簡単に上述しているように、一実施形態では、本発明は、比較的低い「焼結」温度(<約300℃)にて太陽電池繊維の製造を可能とするポリマー連結剤(これ以後「ポリリンカー」)を提供する。用語「焼結」は慣習的に高温(>約400℃)プロセスを意味するが、本明細書で用いるとき、用語「焼結」とは、温度に特徴をもつものではなく、概して、任意の温度においてナノ粒子を相互接続させるプロセスを意味する。一例示的实施形態では、本発明は、ポリリンカー用いて、薄膜太陽電池内のナノ粒子を相互に接続させる方法を提供する。他の例示的实施形態によれば、当該比較的低温の焼結プロセスによって、柔軟なポリマー基材を用いた太陽電池を製造することが可能となる。柔軟な基材を採用することで、本発明はまた、ロールトゥロールやウェブ連続製造プロセスを採用することを可能にする。

【0033】

図1及び2は、本発明による例示的なポリリンカーの化学構造を図解している。図示した特定のポリリンカー構造は、式 M_xO_y を有するナノ粒子と共に用いるためのものであり、ここで、Mは、例えばチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、タングステン(W)、ニオブ(Nb)、ランタン(La)、タンタル(Ta)、テルビウム(Tb)、あるいはスズ(Sn)であり、x及びyは1以上の整数である。図1の例示的实施形態によれば、ポリリンカー100は、金属酸化物ナノ粒子と構造が類似している鎖構造102、及び(OR)_i反応性基を含み、

ここで、Rは、例えばアセテート基、アルキル基、アルケン基、アルキン基、芳香族基、アシル基、あるいは水素であり、 i は1以上の整数である。適切なアルキル基として、限定はしないが、エチル、プロピル、ブチル、及びペンチル基が挙げられる。適切なアルケン基として、限定はしないが、エテン、プロペン、ブテン、及びペンテンが挙げられる。適切なアルキン基として、限定はしないが、エチン、プロピン、ブチン、及びペンチンが挙げられる。適切な芳香族基として、限定はしないが、フェニル、ベンジル、及びフェノールが挙げられる。適切なアシル基には、限定はしないが、アセチル及びベンゾイルが含まれる。加えて、例えば、塩素、臭素、及びヨウ素をはじめとするハロゲンを、 $(OR)_i$ 反応性基の代わりに用いることができる。

【0034】

図2を参照すると、ポリリンカー110は、 $(OR)_i$ 反応性基及び $(OR)_{i+1}$ 反応性基を有する2つの-M-O-M-O-M-O-鎖構造を含む分岐鎖構造を有しており、ここで、Rは、例えば先に列挙した原子、分子あるいは化合物の1つとすることができ、 i は1以上の整数である。2つの鎖構造は、金属酸化物ナノ粒子と類似の構造を有している。まとめると、図2に図示された構造は、 $-M(OR)_i-O-(M(OR)_i-O)_n-M(OR)_{i+1}$ で表され、ここで i 及び n は1以上の整数である。

【0035】

図3Aは、ポリリンカー304によって M_xO_y ナノ粒子302を相互接続させることで得られた化学構造300を図解している。種々の実施形態において、ポリリンカー304は、それぞれ図1及び2に図示されるポリリンカー100及び110の化学構造を有する。当該例示の実施形態によれば、ナノ粒子302は、室温にてあるいは室温未満で、又は約300℃未満の高い温度にて、当該ナノ粒子302をポリリンカー304と接触させることによって、相互に接続されている。好ましくは、ポリリンカー304は溶媒中に分散されており、それによってナノ粒子302と容易に接触できる。適切な溶媒には、限定はしないが、特に、種々のアルコール、クロロ炭化水素（例えば、クロロホルム）、ケトン、環式及び直鎖のエーテル誘導体、及び芳香族溶媒が挙げられる。ナノ粒子302の表面水酸基とポリリンカー304のポリマー鎖上のアルコキシ基との反応によって、非常に安定な共有結合を介して多くのナノ粒子302が互いにブリッジ（即ち、架橋）し、その結果、ナノ粒子302が相互接続するものと考えられている。また、ポリリンカー304の化学構造はナノ粒子302のそれと類似しているため、ナノ粒子302とポリリンカー304との間のブリッジ（即ち、架橋）サイトが少ない場合でさえも、未焼結あるいは未相互接続のナノ粒子フィルム of 電気的、機械的特性に比べて優れているそれらを有する高度に相互接続されたナノ粒子フィルムを得ることができる。前記電気的特性には、例えば、 π 共役を介して、あるナノ粒子から他への電子あるいは正孔の輸送を促進する電子及び/又は正孔伝導特性が含まれる。前記機械的特性には、例えば、改善された柔軟性が含まれる。

【0036】

また図3Aを参照すると、低濃度のポリリンカー304、単一のポリリンカー304は、多数のナノ粒子302を架橋させ、架橋ナノ粒子ネットワークを形成することができる。しかしながら、ポリリンカー304ポリマーの濃度を増加させると、より多くのポリリンカー304がナノ粒子302表面に付着し、ポリマーでコーティングされたナノ粒子300が形成される。当該ポリマーコーティングされたナノ粒子300は、当該ポリマーの柔軟性ゆえ、薄いフィルム状に加工することができる。ポリリンカーポリマーとナノ粒子とでは電気的特性及び構造的特性が類似しているため、当該ポリマーコーティングされたナノ粒子の電気的特性は殆ど影響を受けないものと考えられる。

【0037】

図3Bは、導電体である酸化物層コーティング310を含む柔軟性基材308の上に形成された、図3A記載の相互接続されたナノ粒子フィルム300の例示の実施形態の化学構造306を示している。詳細には、ポリリンカーを用いて、柔軟且つ著しく光透過性である基材308上での当該ナノ粒子フィルム300の形成を促進することができる。本明

10

20

30

40

50

細書で用いるとき、用語「著しく光透過性である基材」とは、操作波長範囲において、入射可視光の少なくとも約60%を透過させる基材を意味する。柔軟な基材308の例として、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリマー状炭化水素、セルロース化合物、及びそれらの組合せなどが挙げられる。PET及びPEN基材は、例えばインジウムスズ酸化物(ITO)、フッ素ドーパドスズ酸化物、酸化スズ、酸化亜鉛などの、1つ又は複数の導電性酸化物層コーティング310によって、コーティングすることができる。

【0038】

好ましい一実施形態によれば、例示的ポリリンカーを用いることによって、本発明の方法は、400℃よりもかなり低い温度、好ましくは約300℃未満の温度にて、ナノ粒子302を相互に接続させる。そのような温度範囲で処理することによって、さもなければ従来の高温焼結法では破壊的に変異するであろう柔軟な基材308を使用することができる。例示的な一実施形態では、例示的構造306は、約300℃未満の温度にて、ポリリンカー304を用いて基材308上でナノ粒子302を相互に接続させることによって、形成される。他の実施形態では、約100℃未満の温度にて、ポリリンカー304を用いてナノ粒子302を相互に接続させる。さらに他の実施形態では、ナノ粒子302は、およそ室温、常圧、即ち、それぞれ約18~22℃、約760mmHgにて、ポリリンカー304を用いて相互に接続される。

【0039】

ナノ粒子が基材上に配置される実施形態では、ポリリンカーの反応性基は、基材、基材コーティング及び／又は基材酸化物層と結合する。当該反応性基は、例えば、共有結合、イオン結合及び／又は水素結合を介して、基材、基材コーティング及び／又は基材酸化物層に結合することができる。ポリリンカーの反応性基と基材上の酸化物層との反応は、ポリリンカーを介するナノ粒子と基材との接続に帰着する。

【0040】

本発明の種々の実施形態によれば、金属酸化物ナノ粒子は、室温にてあるいは室温未満で、又は、約300℃未満の高い温度で、当該ナノ粒子を、適切な溶媒中に分散している適切なポリリンカーと接触させることによって相互に接続される。当該ナノ粒子は、多くの様式でポリリンカー溶液と接触することができる。例えば、ナノ粒子フィルムを基材上に形成し、次いでポリリンカー溶液中に浸漬させることができる。ナノ粒子フィルムを基材上に形成し、当該フィルム上にポリリンカー溶液を噴霧することもできる。ポリリンカーとナノ粒子を共に溶液中に分散させ、その溶液を基材上に付着させることもできる。ナノ粒子分散物を調製するために、例えば、マイクロ流体化、損耗(attritting)、ボールミリングなどの方法を用いることができる。さらに、ポリリンカー溶液を基材上に付着させて、そのポリリンカー上にナノ粒子フィルムを配置することもできる。

【0041】

ポリリンカーとナノ粒子を共に溶液中に分散させる実施形態では、得られるポリリンカー-ナノ粒子溶液を用いて、単一ステップにて基材上に相互接続したナノ粒子フィルムを形成することができる。本実施形態の種々の変更形態において、ポリリンカー-ナノ粒子溶液の粘度は、例えば、スクリーン印刷及びグラビア印刷技術などの印刷技術を用いてフィルム付着を容易に実施できるように選択することができる。ポリリンカー溶液を基材上に付着させ、そのポリリンカー上にナノ粒子フィルムを配置する実施形態では、ポリリンカー濃度は、所望の接着厚さを達成し得るよう適合させ得る。加えて、ナノ粒子フィルムを配置する前に、付着したポリリンカー溶液から余剰の溶媒を除去することができる。

【0042】

本発明は、式 M_xO_y を有する材料からなるナノ粒子の相互接続に限定されるものではない。適切なナノ粒子材料には、限定はしないが、チタン、ジルコニウム、ランタン、ニオブ、スズ、タンタル、テルビウム、及びタングステンの硫化物、セレン化物、テルル化物、及び酸化物が含まれる。例えば、 TiO_2 、 $SrTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 ZrO_2 、 WO_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、チタン酸ナトリウム、及びニオブ酸カリウムが、適切なナノ粒子材料である。

【0043】

ポリリンカーは、1つ又は複数の種類の反応性基を備えることができる。例えば、図1-3Bの例示的实施形態は、1種の反応性基ORを示している。しかしながら、ポリリンカーは、数種の反応性基、例えば、OR、OR'、OR''などを備えることができ、その場合、R、R'、R''は1つ又は複数の水素、アルキル、アルケン、アルキン、芳香族、あるいはアシル基であるか、又はOR、OR'、OR''はハロゲン化物である。例えば、ポリリンカーは、 $-[O-M(OR)_i(OR')_j]-$ 、及び $-[O-M(OR)_i(OR')_j(OR'')_k]-$ などのポリマーユニットを含むことができ、ここで、i、j及びkは1以上の整数である。

【0044】

図4は、例示的ポリリンカー、即ち、二酸化チタン(TiO_2)ナノ粒子と共に使用するためのポリ(n-ブチルチタネート)400の化学構造を示している。ポリ(n-ブチルチタネート)400用の適切な溶媒として、限定はしないが、特に、種々のアルコール、クロロ炭化水素(例えば、クロロホルム)、ケトン、環式及び直鎖のエーテル誘導体、及び芳香族溶媒が挙げられる。好ましくは、溶媒はn-ブタノールである。ポリ(n-ブチルチタネート)ポリリンカー400は、ブトキシ(OBu)反応性基をもつ分岐-Ti-O-Ti-O-Ti-O-鎖構造を有する。

10

【0045】

図5Aは、ナノ粒子フィルム500の化学構造を示しており、それは、ポリ(n-ブチルチタネート)ポリリンカー分子504によって相互に接続されている二酸化チタンナノ粒子502から構築されている。 TiO_2 ナノ粒子502の表面水酸基とポリリンカー504のブトキシ基506(又は他のアルコキシ基)との反応によって、非常に安定な共有結合を介して多数のナノ粒子502が互いにブリッジ(即ち、架橋)することができ、その結果、ナノ粒子502は相互に接続される。さらに、ポリリンカー504は TiO_2 の化学構造に類似のそれを有するポリマー材料であるため、ナノ粒子502とポリリンカー504とのブリッジ(即ち、架橋)サイトがたとえ少なくとも、未焼結あるいは未相互接続のナノ粒子フィルムの電気的特性及び機械的特性と比べて優れたそれらを有する、高度に相互接続したナノ粒子フィルム500を得ることができるであろう。

20

【0046】

図5Bは、ポリリンカー溶液を基材510に適用し、次いでそのポリリンカー504上にナノ粒子502を配置することによって、導電性酸化物層を備える基材510上に形成された、図5A記載のナノ粒子フィルム500の化学構造508を示している。二酸化チタンナノ粒子502を用いる例示的实施例では、ポリ(n-ブチルチタネート)504を含むポリリンカー溶液をn-ブタノール中に溶解させ、基材510に適用する。ポリリンカー504の濃度は、ポリリンカー溶液の所望の付着厚さを達成するよう適合させ得る。次いで、二酸化チタンナノ粒子フィルム500を、ポリリンカーでコーティングされた基材510上に配置する。 TiO_2 ナノ粒子の表面水酸基とポリ(n-ブチルチタネート)504のブトキシ基506(又は他のアルコキシ基)との反応は、ナノ粒子502の相互接続、並びにナノ粒子502と基材510上の酸化物層512との接続に帰着する。

30

【0047】

図6は、本発明による柔軟な太陽電池600を示しており、それは、第1の柔軟で著しく光透過性である基材609と第2の柔軟で著しく光透過性である基材612との間に配置されている相互接続された感光性ナノ粒子材料603及び電荷輸送材料606を含む。好ましくは、太陽電池600はまた、基材609及び612の一方あるいは両方の上に配置された導電体618も含む。本明細書で提供されるナノ粒子の相互接続法は、当該基材609及び612に適合し得る温度及び加熱時間にて、柔軟な太陽電池600の構築を可能とする。

40

【0048】

太陽電池600の、柔軟で著しく光透過性である基材609及び612は、好ましくは、ポリマー材料を含む。適切な基材材料には、限定はしないが、PET、ポリイミド、PEN、ポリマー状炭化水素、セルロース化合物、又はそれらの組合せが含まれる。さらに、基材

50

609及び612は、例えばロールトゥロールやウェブプロセスのような連続製造プロセスによる太陽電池の製造を容易にする材料を含むことができる。基材609及び612は、有色でも無色でもよい。好ましくは、基材609及び612は、無色透明である。基材609及び612は、1つ又は複数の実質的に平坦な表面を有することも、又は実質的に平坦でないようにもすることができる。例えば、平坦でない基材は、曲線のあるいはステップ状の表面（例えば、フレネルレンズを形成するため）を有することも、又は異なるようにパターンニングすることもできる。

【0049】

当該例示的实施形態によれば、導電体618は、基材609及び612の一方又は両方の上に配置される。好ましくは、導電体618は、例えば、ITO、フッ素ドープドスズ酸化物、酸化スズ、酸化亜鉛などのような、著しく光透過性である物質である。一例示的实施形態では、導電体618は、厚さ約100nm～約500nmの層として配置されている。他の例示的实施形態では、導電体618の厚さは、約150nm～約300nmである。当該例示的实施形態のさらに他の形態によれば、ワイヤもしくは導線を導電体618に接続して、太陽電池600を外部負荷に電氣的に接続させることができる。

【0050】

相互接続された感光性ナノ粒子材料603は、詳しく上述したような、1つ又は複数の金属酸化物ナノ粒子を含むことができる。一実施形態では、相互接続された感光性ナノ粒子材料603は、平均粒径約2nm～約100nmのナノ粒子を含む。他の実施形態では、相互接続された感光性ナノ粒子材料603は、平均粒径約10nm～約40nmのナノ粒子を含む。好ましくは、ナノ粒子は、約20nmの平均粒径を有する二酸化チタン粒子である。

【0051】

当該ナノ粒子に広範な感光剤を適用して及び／又は関連させて、相互に接続された感光性ナノ粒子材料603を製造することができる。感光剤は、入射可視光の電気への変換を促進し、それによって所望の太陽電池効果を得ることができる。感光剤は入射光を吸収し、それは、感光剤内での電子励起に帰着する。次いで、励起電子のエネルギーは、感光剤の励起レベルから相互接続されたナノ粒子603の伝導帯へと移動する。この電子の移動は、電荷の効率的分離及び所望の太陽電池効果を生ずる。従って、相互接続されたナノ粒子の伝導帯にある電子が、太陽電池に電氣的に接続されている外部負荷を駆動させるために利用可能となる。

【0052】

一例示的实施形態では、感光剤は、相互接続されたナノ粒子603上に吸着（化学吸着及び／又は物理吸着の何れか）し得る。感光剤は、相互接続されたナノ粒子603の表面上、相互接続されたナノ粒子603の全体、あるいはその両方に吸着し得る。当該感光剤は、例えば、その操作範囲波長のフォトン吸収能、相互接続されたナノ粒子603の伝導帯におけるその自由電子（又は正孔）生成能、及びその相互接続されたナノ粒子603との錯体形成能あるいは相互接続されたナノ粒子603に対するその吸着能に応じて、選定される。適切な感光剤として、例えば、カルボキシ基及び／又は水酸基のような官能基を有し、ナノ粒子、例えばTiO₂表面上のTi(IV)サイト、とキレート化し得る色素が挙げられる。適切な色素として、限定はしないが、アントシアニン、ポルフィリン、フタロシアニン、メロシアニン、シアニン、スクアレート（squarate）、エオシン、及びシス-ビス（イソチオシアナト）ビス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）-ルテニウム（II）（「N3色素」）；トリス（イソチオシアナト）-ルテニウム（II）-2,2';6',2'-ターピリジン-4,4',4'-トリカルボン酸；シス-ビス（イソシアナト）ビス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）-ルテニウム（II）ビス-テトラブチルアンモニウム；シス-ビス（イソシアナト）ビス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）ルテニウム（II）；及びトリス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）ルテニウム（II）ジクロリドなどの金属含有色素が挙げられ、その全てはソラロニクス社から入手可能である。

10

20

30

40

50

【0053】

太陽電池の電荷輸送材料606部分は、太陽電池内で層を形成するか、又は相互接続された感光性ナノ粒子材料603を形成する材料に分散するか、又はその両方の組合せとすることができる。電荷輸送材料606には、基盤電位あるいは電流源から相互接続された感光性ナノ粒子603（及び／又はそれらと関連している感光剤）への電荷の輸送を促進する任意の材料を用いることができる。適切な電荷輸送材料の一般的種類として、限定はしないが、溶媒ベースの液体電解質、高分子電解質、ポリマー電解質、固体電解質、n型、p型輸送物質（例えば、導電性ポリマー）、及びゲル電解質が挙げられ、それらは以下さらに詳しく説明する。

【0054】

電荷輸送材料606には他の選択も可能である。例えば、電解質組成物は、式 LiX を有するリチウム塩を含むことができ、ここで、 X はヨウ化物、臭化物、塩化物、過塩素酸塩、チオシアン酸塩、トリフルオロメチルスルホネート、又はヘキサフルオロホスフェートである。一実施形態では、電荷輸送材料606は、レドックス系を含む。適切なレドックス系には、有機及び／又は無機のレドックス系が含まれる。当該系の例には、限定はしないが、セリウム（III）硫化物／セリウム（IV）、臭化ナトリウム／臭素、ヨウ化リチウム／ヨウ素、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 、 Co^{2+}/Co^{3+} 、及びピオロゲンが含まれる。さらに、電解質溶液は式 M_iX_j を有し、ここで i 及び j は1以上である。 X はアニオンであり、 M は Li 、 Cu 、 Ba 、 Zn 、 Ni 、ランタニド、 Co 、 Ca 、 Al 、及び Mg から成る群から選択される。適切なアニオンには、限定はしないが、塩化物、過塩素酸塩、チオシアン酸、トリフルオロメチルスルホネート、及びヘキサフルオロホスフェートが含まれる。

10

20

【0055】

いくつかの例示的实施形態では、電荷輸送材料606は、ポリマー電解質を含む。一形態では、ポリマー電解質には、ポリ（ビニルイミダゾリウムハロゲン化物）及びヨウ化リチウムが含まれる。他の形態では、ポリマー電解質には、ポリ（ビニルピリジニウム塩）が含まれる。さらに他の実施形態では、電荷輸送材料606は、固体電解質を含む。一形態では、固体電解質には、ヨウ化リチウム、ヨウ化ピリジニウムが含まれる。他の形態では、固体電解質には、置換イミダゾリウムヨウ化物が含まれる。

【0056】

種々の例示的实施形態によれば、電荷輸送材料606は、様々な種類のポリマー高分子電解質を含むことができる。一形態では、当該高分子電解質は、重量で約5%～約100%（例えば、5～60%、5～40%、あるいは5～20%）のポリマー、例えばイオン伝導性ポリマーと、重量で約5%～約95%、例えば約35～95%、60～95%、あるいは80～95%の可塑剤と、約0.05M～約10Mのレドックス電解質、例えば約0.05M～約10M、例えば0.05～2M、0.05～1M、あるいは0.05～0.5Mの有機又は無機ヨウ化物と、約0.01M～1M、例えば0.05～5M、0.05～2M、あるいは0.05～1Mのヨウ素を含む。イオン伝導性ポリマーとして、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（アクリル酸）（PMMA）、ポリエーテル、及びポリフェノールが挙げられる。適切な可塑剤の例として、限定はしないが、炭酸エチル、炭酸プロピレン、炭酸塩混合物、有機リン酸塩、ブチロラクトン、及びジアルキルフタレートが挙げられる。

30

40

【0057】

好ましくは、柔軟な太陽電池600はまた、基材609及び612の間に配置された、触媒作用を示す媒体層615を備える。当該例示的实施形態では、触媒作用を示す媒体層615は、電荷輸送材料606と電気接触している。当該触媒作用を示す媒体層615には、例えば、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、活性炭、パラジウム、白金、あるいは正孔輸送ポリマー（例えば、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン及びポリアニリン））が含まれる。好ましくは、触媒作用を示す媒体層615はさらに、チタン、あるいは他の適切な金属を含み、それによって、基材及び／又は基材コーティングに対する、当該触媒作用を示す媒体層の接着が促進される。好ましくは、

50

当該チタンは、厚さ約10オングストロームの領域として又は層として配置される。一実施形態では、触媒作用を示す媒体615は、厚さ約13オングストローム～約50オングストロームの白金層を含む。他の実施形態では、触媒作用を示す媒体615は、厚さ約50オングストローム～約800オングストロームの白金層を含む。好ましくは、触媒作用を示す媒体615は、厚さ約25オングストロームの白金層を含む。

【0058】

他の態様では、本発明はまた、例えば、ロールトゥロールプロセスやウェブプロセスなどの連続製造プロセスを用いて基材上に相互接続された金属酸化物ナノ粒子の層を形成する方法も提供する。これらの方法を用いて、例えばDSSCを製造することができる。例えば、連続的且つコスト効果の高いアセンブリラインプロセスを用いる、多数のDSSCを製造する現行プロセスは、いくらよく見ても、非常に困難である。DSSCの連続アセンブリプロセスに関する困難性は、一般的に剛体でありガラスや金属のような耐熱性材料を典型的に含む電池支持体、即ち基材に起因し得る。この第1の理由は、熔融ナノ結晶を製造するための高温焼結プロセス（典型的に、約400～500℃）に関する。剛体基材材料は、まさにその特性によって、概して、連続製造プロセスにそれ自体向いておらず、むしろよりコストのかかるバッチプロセスに向いている。

【0059】

図7は、図6で示した太陽電池を形成するのに使用し得る、一例示的实施形態の連続製造プロセス700を示している。本例示的实施形態によれば、相互接続されたナノ粒子フィルムは、ローラ708を用いて製造を実施している際に連続的に前進する、周期的に前進する、及び／又は不規則に前進する進行基材シート705上に形成される。当該例示的实施形態では、太陽電池の1つの電極の基礎として機能する導電体材料710が、進行基材705上に配置される。種々の実施形態において、導電体材料710は、熱的蒸発法あるいは低温スパッタリングによって、基材705のターゲット領域上に配置することができる。加えて、導電体材料710は、例えば、真空蒸着によっても配置することができる。

【0060】

図7に示す例示的实施形態によれば、感光性ナノ粒子材料715が次に配置される。上述のように、感光性ナノ粒子材料715は、進行基材シート705上に、ポリリンカーと金属酸化物ナノ粒子とを含む溶液を適用することによって形成させることができる。ポリリンカーナノ粒子溶液は、限定はしないが、浸漬タンク、押し出しコーティング、噴霧コーティング、スクリーン印刷、及びグラビア印刷をはじめとする、任意の適切な技術によって適用することができる。他の例示的实施形態では、ポリリンカー溶液及び金属酸化物ナノ粒子を別々に進行基材シート705に適用して、感光性ナノ粒子材料715を形成することができる。一例示的实施形態では、ポリリンカー溶液はを進行基材705に適用し、そして金属酸化物ナノ粒子（好ましくは、溶媒中に分散している）を前記ポリリンカー上に配置する。他の例示的实施形態では、金属酸化物ナノ粒子（好ましくは、溶媒中に分散している）を進行基材705に適用し、そしてポリリンカー溶液を前記ナノ粒子に適用することで、感光性ナノ粒子材料715を形成することができる。図6に関して上述したように、広範な感光剤をナノ粒子に適用して及び／又は関連させて、感光性ナノ粒子材料715を製造することができる。

【0061】

感光性ナノマトリクス材料715の配置後、所望の最終製品に応じて、基材シート705をさらなる処理位置へと前進させることができる。本例示的实施形態によれば、基盤電位あるいは電流源から感光性ナノ粒子材料715への電荷の輸送を促進する電化輸送材料720が配置される。電荷輸送材料720は、例えば、噴霧コーティング、ローラコーティング、ナイフコーティング、あるいはブレードコーティングによって適用することができる。電荷輸送材料720は、イオン伝導性ポリマー、可塑剤、及びヨウ化物とヨウ素との混合物を含む溶液を形成させて調製することができる。前記ポリマーには機械的及び／又は寸法的安定性をもたらす；前記可塑剤はゲル／液体相転移温度に寄与し；前記ヨウ化

物とヨウ素はレドックス電解質として機能する。

【0062】

再度図7を参照すると、次いで、太陽電池内の光励起された分子から放出された電子の輸送を促進する、触媒作用を示す媒体層725が配置される。その後、第2の導電体層730が配置される。当該第2の導電体層730は、太陽電池の第2の電極の基礎として機能する。次いで、第2の柔軟な基材735の巻きを解き、進行シート705に適用することで、連続製造プロセス700を用いて太陽電池を完成させることができる。

【0063】

二酸化チタンナノ粒子を含むDSSCに関する、本発明のさらなる例示的实施例を以下に挙げる。以下の実施例は、例示的なものであり、限定する意図はない。従って、本発明は、限定はしないが、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、チタン酸ナトリウム、及びニオブ酸カリウムナノ粒子をはじめとする、広範なナノ粒子に適用することができることを理解されたい。加えて、本発明は、例えば、DSSC以外の広範な用途に用いるための、金属酸化物や半導体コーティングのような、相互接続されたナノ粒子の形成に適用可能であることを理解されたい。

【実施例1】

【0064】

ポリリンカーの浸漬コーティングによる適用

本例示的实施例では、以下のようにして、DSSCを形成した。二酸化チタンナノ粒子フィルムを、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ でコーティングされたガラススライド上にコーティングした。ポリリンカー溶液は、ポリ(n-ブチルチタネート)の1%(重量で)n-ブタノール溶液であった。本実施形態では、溶媒中でのポリリンカー濃度は、5重量%未満であることが好ましかった。粒子を相互に接続させるために、ナノ粒子フィルムコーティングされたスライドをポリリンカー溶液に15分間浸漬し、次いで、150℃にて30分間加熱した。次いで、当該ポリリンカー処理された TiO_2 フィルムに、 3×10^{-4} のN3色素溶液を用いて、1時間、感光性付与を実施した。次いで、ポリリンカー処理された TiO_2 フィルムによってコーティングされたスライドから、デュポン社から入手可能な2milのSURLYN 1702ホットメルト接着剤を用いて、三ヨウ化物系液体レドックス電解質を TiO_2 フィルムコーティングされたスライドと白金コーティングされた $\text{SnO}_2:\text{F}$ ガラススライドとの間に挟むことによって、 0.6 cm^2 の太陽電池を製造した。白金コーティングの厚さは、およそ60nmであった。当該電池は、AM 1.5という太陽光シミュレータ条件(即ち、強度 1000 W/m^2 の光の照射)において、3.33%もの高い太陽光変換効率を示した。完成した太陽電池は、平均太陽光変換効率(「 η 」)3.02%;平均開回路電圧(「 V_{oc} 」)0.66V;平均短絡電流(「 I_{sc} 」) 8.71 mA/cm^2 、及び平均曲線因子(fill factor)0.49(0.48~0.52)を示した。図8は、浸漬コーティングされた太陽電池に関する電流-電圧曲線802を示すグラフ800を図示している。

【実施例2】

【0065】

ポリリンカーナノ粒子溶液の適用

本例示的实施例では、n-ブタノール中の二酸化チタン(P25、およそ80%のアナターゼと20%のルチル結晶 TiO_2 ナノ粒子を含むチタニアであり、デグッサーハルス社から入手可能)懸濁物5.0mLを、n-ブタノール1mL中にポリ(n-ブチルチタネート)0.25gを含有するものに添加した。本実施形態では、ポリリンカーナノ粒子溶液中のポリリンカー濃度は、約50重量%未満であるのが好ましかった。懸濁物の粘度は、明らかな粒子の分離なしに、ミルク状から歯磨き状にまで変化した。湿り時のフィルム厚さを定める厚さ60 μm のテープを備えたガードナーナイフを用いて、当該ペーストをパターンニングされた $\text{SnO}_2:\text{F}$ でコーティングされたガラススライド上に分散させた。当該コーティングを室温で乾燥させ、フィルムを形成させた。次いで、空気乾燥されたフィルムを150℃で30分間加熱処理し、溶媒を除去し、N3色素の $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ エタノール溶液を用いて一晚感光性付与を実施した。当該感光性付与された光電極を所望の寸法に切断し、白

金（厚さ60nm）コーティング処理した $\text{SnO}_2:\text{F}$ でコーティングされたガラススライドと三ヨウ化物系液体電解質との間に挟んだ。完成した太陽電池は、AM 1.5条件で6つの電池に関して、平均 η が2.9%（2.57~3.38%）であった。平均 V_{oc} は0.68V（0.66~0.71V）であり、平均 I_{sc} は8.55mA/cm²（7.45~10.4mA/cm²）であり、平均曲線因子は0.49（0.48~0.52）であった。図9は、ポリリンカーナノ粒子溶液から形成された太陽電池に関する電流-電圧曲線902を示すグラフ900を図示している。

【実施例3】

【0066】

ポリリンカーを用いずに製造されたDSSC電池

本例示的实施例では、固形物含有量37.5%の二酸化チタン（P25）懸濁水溶液を、マイクロ流体化器（microfluidizer）を用いて調製し、コーティングされたガラススライド上にそれ自体コーティングされているフッ素処理された SnO_2 導電性電極（15オーム/cm²）上に、スピンのコーティングした。当該二酸化チタンコーティングされたスライドを約15分間空気乾燥し、150℃で15分間加熱処理した。スライドオープンから取り出し、約80℃にまで冷却し、N3色素の 3×10^{-4} M エタノール溶液中に約1時間浸漬した。感光性の付与された二酸化チタン光電極を色素溶液から取り出し、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて40℃にて乾燥させた。当該感光性光電極を小片（活性領域0.7cm x 0.5~1cm）に切断し、白金コーティング処理された $\text{SnO}_2:\text{F}$ -透明な導電性ガラススライド間に挟んだ。3-メトキシベンゾチロニトリル中に1MのLiI、0.05Mのヨウ素、及び1Mのt-ブチルピリジンを含有して成る液体電解質を、光電極と白金めっきされた導電性電極との間に毛管作用によって適用した。こうして構築された光電池は、AM 1.5という条件にて平均太陽光変換効率が約3.83%であった。これらの電池の、AM 1.5条件での η 及び太陽電池特性 I_{sc} 、 V_{oc} 、最大電力出力時の電圧（「 V_m 」）、及び最大電力出力時の電流（「 I_m 」）を、表1の列Aに記載している。図10は、ポリリンカーを用いずに形成された太陽電池に関する電流-電圧曲線1002を示すグラフ1000を図示している。

【0067】

【表1】

	A	B	C	D	E
	未処理	0.1% ポリマー溶液	0.4% ポリマー溶液	1% ポリマー溶液	2% ポリマー溶液
η (%)	平均=3.83 (3.37-4.15)	平均=4.30 (4.15-4.55)	平均=4.55 (4.4-4.82)	平均=4.15 (3.48-4.46)	平均=4.15 (3.7-4.58)
I_{sc} (mA/cm ²)	平均=10.08 (8.88-10.86)	平均=10.96 (10.44-11.5)	平均=10.60 (9.79-11.12)	平均=11.00 (10.7-11.28)	平均=11.24 (10.82-11.51)
V_{oc} (V)	平均=0.65 (0.65-0.66)	平均=0.66 (0.6-0.7)	平均=0.71 (0.69-0.74)	平均=0.7 (0.69-0.71)	平均=0.69 (0.68-0.71)
V_m (V)	平均=0.454 (0.43-0.49)	平均=0.46 (0.43-0.477)	平均=0.50 (0.47-0.53)	平均=0.45 (0.4-0.47)	平均=0.44 (0.42-0.46)
I_m (mA/cm ²)	平均=8.4 (7.5-8.96)	平均=9.36 (8.75-9.71)	平均=9.08 (8.31-9.57)	平均=9.14 (8.70-9.55)	平均=9.28 (8.66-9.97)

【実施例4】

【0068】

種々の濃度のポリリンカー溶液を用いて製造したDSSC電池

本例示的实施例では、固形物含有量約37.5%のP25懸濁物をマイクロ流体化器を用いて調製し、フッ素処理された SnO_2 導電性電極（15オーム/cm²）によってコーティングされたガラススライド上にスピンのコーティングした。当該二酸化チタンコーティングされたスライドを約15分間空気乾燥し、150℃にて15分間加熱処理した。当該二酸化チタンコーティングされた導電性ガラススライドを、n-ブタノール中にポリ（n-ブチルチタネート）を含んで成るポリリンカー溶液中に5分間浸漬させ、それによって、ナノ粒子

を相互接続（多結合）させた。5分後、そのスライドをポリリンカー溶液から取り出し、約15分間空気乾燥し、オープン内で150℃にて15分間加熱処理して、溶媒を除去した。当該スライドをオープンから取り出し、約80℃にまで冷却し、N3色素の 3×10^{-4} M エタノール溶液中に約1時間浸漬した。当該感光性付与された二酸化チタン光電極を色素溶液から取り出し、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて40℃で乾燥させた。当該感光性光電極を小片（活性領域0.7 cm x 0.5-1 cm）に切断し、白金コーティング処理された SnO_2 :F-透明な導電性ガラススライド間に挟んだ。3-メトキシブチロニトリル中に1 MのLiI、0.05 Mのヨウ素、及び1 Mのt-ブチルピリジンを含含有して成る液体電解質を、光電極と白金めっきされた導電性電極との間に毛管作用によって適用した。構築された太陽電池の、AM 1.5条件での η 及び太陽電池特性 I_{sc} 、 V_{oc} 、 V_m 、及び I_m を表1に、0.1 wt %溶液に関しては列Bに、0.4 wt %溶液に関しては列Cに、1 wt %溶液に関しては列Dに、2 wt %溶液に関しては列Eに、記載している。図10は、ポリリンカーを用いて形成した太陽電池に関する電流-電圧曲線1008を図示している。

10

【実施例5】

【0069】

修飾溶液

本例示の実施例では、二酸化チタンコーティングされた透明な導電性酸化物によってコーティングされているガラススライドを、実施例4記載のスピンコーティング法によって調製した。当該チタン酸化物によりコーティングされた導電性ガラススライドを、n-ブタノール中に0.01 Mのポリ（n-ブチルチタネート）を含んで成るポリリンカー溶液で5分間処理し、ナノ粒子を相互に接続させた。ポリリンカー溶液から取り出した後、当該スライドを約5分間空気乾燥させた。その後、当該スライドを、修飾剤溶液中に約1分間浸漬させた。使用した修飾剤溶液は、1:1の水/エタノール混合物、1:1の水/エタノール混合物中にt-ブチルピリジンを1 M含んで成る溶液、1:1の水/エタノール混合物中にHClを0.05 M含んで成る溶液であった。当該スライドのうち1つを加湿器からの蒸気で15秒間処理した。当該スライドを15分間空気乾燥し、150℃で15分間加熱処理して溶媒を除去し、次いでN3色素の 3×10^{-4} M エタノール溶液中に約1時間浸漬した。当該感光性光電極を、白金めっき処理された SnO_2 :Fでコーティングされたガラススライド間に挟み、3-メトキシブチロニトリル中に1 MのLiI、0.05 Mのヨウ素、及び1 Mのt-ブチルピリジンを含含有して成る液体電解質を用いて太陽電池特性を検討した。酸は、これら光電池の光伝導性及び効率を向上させるのに役立つと考えられる。本実施例の電池のAM 1.5条件での η 及び太陽電池特性を表2に、以下のように記載している。即ち、修飾剤溶液に浸漬させず且つポリリンカー溶液で処理されていないスライド（列A）；修飾剤中には浸漬させていないが、ポリリンカー溶液では処理されたスライド（列B）；はじめにポリリンカー溶液で処理し、次いで1:1の水/エタノール混合物中に浸漬させたスライド（列C）；はじめにポリリンカー溶液で処理し、次いで1:1の水/エタノール混合物中にt-ブチルピリジンを1 M含んで成る溶液中に浸漬させたスライド（列D）；はじめにポリリンカー溶液で処理し、次いで1:1の水/エタノール混合物中にHClを0.05 M含んで成る溶液中に浸漬させたスライド（列E）；はじめにポリリンカー溶液で処理し、次いで加湿器からの水蒸気で処理したスライド（列F）。

20

30

40

【0070】

【表 2】

	A	B	C	D	E	F
	未処理	0.01M TiBut で処理	1:1 EtOH/H ₂ O で処理	1M t-BuPy/1:1 EtOH/H ₂ O で処理	0.05M HCl/1:1 EtOH/H ₂ O で処理	加湿器からの 水蒸気で 15 秒間処理
η (%)	平均=3.92 (3.75-4.15)	平均=4.41 (4.12-4.74)	平均=4.11 (4.06-4.15)	平均=4.34 (4.27-4.38)	平均=4.67 (4.61-4.73)	平均=4.41 (4.38-4.45)
V_{oc} (V)	平均=0.66 (0.66-0.67)	平均=0.66 (0.65-0.66)	平均=0.65 (0.64-0.65)	平均=0.65 (0.64-0.66)	平均=0.66 (0.65-0.66)	平均=0.66 (0.66-0.67)
I_{sc} (mA/cm ²)	平均=9.97 (9.48-10.56)	平均=12.57 (11.7-13.22)	平均=11.85 (11.21-12.49)	平均=11.85 (11.21-12.49)	平均=12.51 (12.15-12.87)	平均=11.63 (11.25-12.01)
V_m (V)	平均=0.468 (0.46-0.48)	平均=0.434 (0.4-0.457)	平均=0.44 (0.43-0.45)	平均=0.45 (0.44-0.456)	平均=0.457 (0.453-0.46)	平均=0.45 (0.44-0.46)
I_m (mA/cm ²)	平均=8.36 (7.85-8.89)	平均=10.08 (9.57-10.37)	平均=9.27 (9.01-9.53)	平均=9.52 (9.22-9.75)	平均=10.23 (10.17-10.29)	平均=9.67 (9.38-9.96)

10

【実施例 6】

【0071】

相互接続後の 150℃への加熱

本例示的实施例では、二酸化チタンコーティングされた、透明な導電性酸化物でコーティングされているガラススライドを、実施例 4 記載のスピンコーティング法によって調製した。当該スライドを、n-ブタノール中にポリ (n-ブチルチタネート) を 0.01 M 含んで成るものに 30 秒間浸漬させ、15 分間空気乾燥した。その後、当該スライドを、オープン内で 150℃で 10 分間加熱処理した。加熱処理されたチタン酸化物層に N3 色素溶液を用いて 1 時間感光性を付与し、エタノールで洗浄し、スライド加熱器を用いて 40℃で 10 分間加熱した。当該感光性光電極を切断して、活性領域 0.7 cm x 0.7 cm の太陽電池にし、白金めっき処理された導電性電極間に挟んだ。3-メトキシブチロニトリル中に 1 M の LiI、0.05 M のヨウ素、及び 1 M の t-ブチルピリジンを含有して成る液体電解質を、光電極と白金めっき処理された導電性電極との間に毛管作用によって適用した。当該光電池は、平均 η 3.88% (3.83、3.9 及び 3.92)、平均 V_{oc} 0.73 V (0.73、0.74 及び 0.73 V)、及び平均 I_{sc} 9.6 mA/cm² (9.88、9.65 及び 9.26)、を示し、これらは全て AM 1.5 の条件時のものである。

20

30

【実施例 7】

【0072】

相互接続後の 70℃への加熱

本例示的实施例では、二酸化チタンコーティングされた、透明な導電性酸化物でコーティングされているガラススライドを、実施例 4 記載のスピンコーティング法で調製した。当該スライドを、n-ブタノール中にポリ (n-ブチルチタネート) を 0.01 M 含んで成るものに 30 秒間浸漬させ、15 分間空気乾燥した。その後、当該スライドを、オープン内で 70℃で 10 分間加熱処理した。加熱処理されたチタン酸化物層に N3 色素溶液を用いて 1 時間感光性を付与し、エタノールで洗浄し、スライド加熱器を用いて 40℃で 10 分間加熱した。当該感光性光電極を切断して、活性領域 0.7 cm x 0.7 cm の太陽電池にし、白金めっき処理された導電性電極間に挟んだ。3-メトキシブチロニトリル中に 1 M の LiI、0.05 M のヨウ素、及び 1 M の t-ブチルピリジンを含有して成る液体電解質を、光電極と白金めっき処理された導電性電極との間に毛管作用によって適用した。当該光電池は、平均 η 3.62% (3.55、3.73 及び 3.58)、平均 V_{oc} 0.75 V (0.74、0.74 及び 0.76 V)、及び平均 I_{sc} 7.96 mA/cm² (7.69、8.22 及び 7.97)、を示し、これらは全て AM 1.5 の条件時のものである。

40

【実施例 8】

【0073】

50

柔軟で透明な基材上での形成

本例示的实施例では、厚さ約 $200\ \mu\text{m}$ 、約5インチx8フィート四方のPET基材を、ITOでコーティングし、ループコート機 (loop coater) 上に乗せた。n-ブタノール中に二酸化チタン (固形物含有量25%のP25) を含んで成る懸濁物1.8. 0 mLと、n-ブタノール10 mL中にポリ (n-ブチルチタネート) 0. 5 gを含んで成るものを、インライン (in-line) で混合し、ITOコーティングされたPETシート上にコーティングした。配置後、当該コーティングを約50℃にて約1分間加熱した。次いで、当該相互接続したナノ粒子層を、N3色素の $3 \times 10^{-4}\ \text{M}$ エタノール溶液によりコーティングし、色素増感を実施した。

【0074】

B. DSSC用のゲル電解質

他の例示的实施形態によれば、本発明は、複数の錯体を形成し得る分子 (即ち、錯体を形成し得る2つ又はより多くのリガンドを備える分子) と、リチウムイオンなどの金属イオンを用いてゲル化されているレドックス電解質溶液とを含む電解質組成物を提供する。複数の錯体を形成し得る化合物は、典型的に、複数のサイトで金属イオンと錯体を形成し得る有機化合物である。電解質組成物は、可逆的レドックス化学種とすることができ、それはそれ自体で液体であるか、又はレドックス化学種の溶媒として機能し還元-酸化反応サイクルに関与しない非レドックス活性溶媒中に溶解している固体成分であり得る。例として、通常の有機溶媒及びレドックス活性イオンを含有しない熔融塩が挙げられる。レドックス化学種の例としては、例えば、特にヨウ素/三ヨウ化物、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、及びピオロゲンが挙げられる。当該レドックス成分は、全ての熔融塩をはじめとする、非水性溶媒中に溶解する。ヨウ化物系熔融塩、例えばメチルプロピルイミダゾリウムイオジド、メチルブチルイミダゾリウムイオジド、メチルヘキシルイミダゾリウムイオジドなど、は、それら自体がレドックス活性でありそれら自体でレドックス活性液体として用いることができるか、又は通常の有機溶媒あるいは酸化-還元反応サイクルに関与しない熔融塩のような非レドックス活性物質で希釈することができる。多座配位無機リガンドもまた、ゲル化化合物源に用いることができる。

【0075】

図11は、金属イオンを用いてゲル化された電解質の例示的实施形態を示している。リチウムイオンがポリ (4-ビニルピリジン) と錯体を形成していることが示されている。リチウムイオンと有機化合物、本例では複数のサイトでリチウムイオンと錯体化し得るポリ (4-ビニルピリジン)、を用いて、適切な電解質溶液をゲル化させることができる。本発明に従って調製された電解質組成物は、少量の水、熔融ヨウ化物塩、有機ポリマー、及び他の適切な化合物を含むことができ、それはリチウムなどの金属イオンを添加するとゲルになる。ゲル状電解質は、個々の柔軟な太陽電池、在来の太陽電池、太陽電池繊維、相互接続された太陽電池モジュール、及び他の適切なデバイスに組み入れることができる。図11の点線は、適切な金属イオンの導入後に電解質溶液及び有機化合物成分がゲル化する際に太陽電池ゲル電解質内で生じている結合を表している。

【0076】

複数のサイトで金属イオンと錯体を形成することができ、且つ本発明での使用に適している有機化合物の非包括的なリストとして、種々のポリマー、スターバースト/デンドリマー分子、及び複数の基、例えば、ウレタン、エステル、エチレン/プロピレンオキサイド/イミンセグメント、ピリジン、ピリミジン、N-オキサイド、イミダゾール、オキサゾール、トリアゾール、ビピリジン、キノリン、ポリアミン、ポリアミド、尿素、 β -ジケトン、及び β -ヒドロキシケトン、を備える他の分子、が挙げられる。

【0077】

より一般的には、種々の実施形態において、複数の錯体を形成し得る分子としては、錯体を形成し得る2つ又はより多くのリガンドあるいは束縛基 (ligating group) を持つポリマー分子あるいは小さな有機分子を採用することができる。束縛基とは、電子密度の高い少なくとも1つのドナー原子、例えば、特に酸素、窒素、硫黄、あるいは三価のリン、

10

20

30

40

50

を含み、且つ適切な金属イオンと共に単座配位錯体又は多座配位錯体を形成する、官能基である。束縛基は、非ポリマー物質あるいはポリマー物質の側鎖あるいは主鎖部分の何れかに存在することができ、又は、デンドリマーあるいはスターバースト分子の一部として存在することができる。単座配位リガンドの例として、例えば、特に、エチレンオキシ、アルキルオキシ基、ピリジン、及びアルキルイミン化合物、が挙げられる。2座及び多座配位リガンドの例として、ビピリジン、ポリピリジン、ウレタン基、カルボキシレート基、及びアミドが挙げられる。

【0078】

本発明の種々の実施形態によれば、リチウムイオン含有ゲル電解質1100を有する色素増感太陽電池は、室温であるいは室温未満で、又は約300℃未満の高い温度で、製造される。当該温度は、約100℃未満とすることができ、好ましくは、電解質溶液のゲル化は、室温、標準圧力にて実施する。種々の例示的实施形態において、電解質溶液の粘度は、例えばスクリーン印刷技術及びグラビア印刷技術のような印刷技術を用いた際のゲル電解質の付着が容易となるように調節することができる。リチウムイオンと種々のリガンドとの錯体は高温で破壊することができ、それによって、DSSCベースの太陽電池モジュールの製造時に、ゲル電解質組成物は容易に処理され得る。他の金属イオンもまた、熱可逆的又は熱不可逆的ゲルを形成するのに用いることができる。適切な金属イオンの例として、 Li^+ 、 Cu^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ln^{3+} （又は他のランタニド）、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、及びリガンドと錯体を形成する任意の金属が挙げられる。

【0079】

図12は、有機ポリマー、即ちポリエチレンオキサイド(PEO)とリチウムイオンとの錯体形成によって形成されたゲル電解質1200を示している。PEOポリマーセグメントは、リチウムイオンと錯体を形成しており、互いに架橋しているように表されている。他の実施形態では、種々のポリマー鎖と錯体を形成している金属イオンを可逆レドックス電解質化学種に組み入れて、ゲル化を促進することができる。当該組合せから得られるゲル電解質組成物は、太陽電池繊維、太陽電池、及び電氣的に相互接続された太陽電池モジュールなどの種々の太陽電池実施形態での使用に適している。

【0080】

再び図6を参照すると、電荷輸送材料606は、複数のサイトにて、金属イオンと錯体を形成し得る有機化合物を含有する電解質組成物、即ちリチウムのような金属イオンと電解質溶液、を含んでいる。これらの物質を組合せることで、電荷輸送材料606層での使用に適したゲル状電解質組成物を生成することができる。一実施形態では、当該電荷輸送材料606は、レドックス系を含む。適切なレドックス系には、有機及び／又は無機のレドックス系が含まれる。そのような系の例として、限定はしないが、硫化セリウム(III)／セリウム(IV)、臭化ナトリウム／臭素、ヨウ化リチウム／ヨウ素、 Fe^{2+} ／ Fe^{3+} 、 Co^{2+} ／ Co^{3+} 、及びピオロゲンが挙げられる。

【0081】

ゲル電解質組成物を含むDSSCに関するものとして本発明のさらなる例示的实施例を以下に挙げる。以下の例示的实施例で使用される光電極は、以下の手順に従って調製した。水性の、チタニア懸濁物（懸濁物調製技術を用いて全固形物含有量30-37%となるように調製されたP25）を、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ でコーティングされたガラススライド（15オーム／ cm^2 ）上にスパンキャスト（spun cast）した。酸化チタンの典型的な厚さは、およそ8 μm であった。コーティングされた当該スライドを室温で空気乾燥させ、450℃にて30分間焼結させた。当該スライドを約80℃にまで冷却した後、スライドをN3色素の3 \times 10 $^{-4}$ M エタノール溶液中に1時間浸した。スライドを取り出し、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて40℃で約10分間乾燥させた。当該スライドを切断して、活性領域約0.7 cm x 0.7 cm四方の電池とした。調製したゲルを、ガラス棒を用いて光電極上に適用し、白金コーティングされた、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ でコーティングされている導電性ガラススライド間に差し込んだ。当該電池の性能を、AM 1.5という太陽シミュレータ条件（即ち、強度1000 W／ m^2 の光の照射）にて測定した。

【実施例 9】

【0082】

標準のイオン性液体ベース電解質組成物におけるヨウ化リチウムの効果

本例示的实施例では、標準の、イオン性の液体ベースレドックス電解質組成物には、9.9%（重量で）のイミダゾリウムヨウ化物系イオン性液体及び1%の水（重量で）を含んで成り、0.25Mのヨウ素及び0.3Mのメチルベンズイミダゾールと組み合わせたものを使用した。種々の実験的検討において、ヨウ素濃度が少なくとも0.10Mである電解質溶液が、最も良い太陽光変換効率を示した。標準の組成物では、イオン性液体として、ブチルメチルイミダゾリウムイオジド（MeBuImI）を用いた。光起電力は、ヨウ素濃度が上昇するにつれて低下したが、光伝導性と変換効率はヨウ素濃度が少なくとも0.25Mになるまでは上昇した。標準の組成物にヨウ化リチウムを添加すると、太陽電池特性 V_{oc} 、 I_{sc} 及び η が向上した。従って、リチウムは、ゲル化剤として用いられるだけでなく、それは、総合的な太陽電池効率を改善するよう機能し得る。表3は、太陽電池特性へのLiIの効果をまとめて記載している。

10

【0083】

【表3】

	標準	標準 + 1 wt% Lil	標準 + 2 wt% Lil	標準 + 3 wt% Lil	標準 + 5 wt% Lil
η (%)	2.9 %	3.57	3.75	3.70	3.93
V_{oc} (V)	0.59	0.61	0.6	0.6	0.61
I_{sc} (mA/cm ²)	10.08	11.4	11.75	11.79	12.62
V_m (V)	0.39	0.4	0.39	0.4	0.39
I_m (mA/cm ²)	7.44	9.02	9.64	9.0	10.23

20

【0084】

曲線因子（「FF」）が以下で参照されるが、それは、開回路電圧と短絡電流との積に対する太陽光変換効率の比、即ち $FF = \eta / [V_{oc} * I_{sc}]$ から算出することができる。

【実施例 10】

【0085】

太陽電池特性の向上に対するカチオンの効果

太陽電池特性の向上がリチウムの存在によるものなのか、ヨウ化物の存在によるものなのかを確かめるために、リチウム、カリウム、セシウム及びテトラプロピルアンモニウムイオジドをはじめとするカチオンと関連している種々のヨウ化物を用いて、制御された実験的検討を実施した。ヨウ化物濃度は、 $376 \mu\text{mol} / \text{グラム}$ 標準電解質組成物に調整した。用いた標準組成物は、99%のMeBuImIと1%の水とを含み、0.25Mのヨウ素と0.3Mのメチルベンズイミダゾールと組み合わせられた混合物であった。標準電解質組成物1グラム当たり $376 \mu\text{mol}$ の種々のヨウ化物塩を、当該電解質中に溶解させた。LiIは、完全に溶解するのを認めた。他の塩は溶解するのに長い時間を要し、実験的試験の経過時間では完全には溶解しなかった。種々のカチオンを含む調製した電解質を用いて、DSSCベースの太陽電池を製造した。表4は、太陽電池特性に対する種々のカチオンの効果を示している。表4の第2列から明らかなように、他のカチオンは太陽電池特性の向上に寄与しなかったものの、 Li^+ イオンは標準の調合物と比較して改善された太陽電池特性を示した。

30

40

【0086】

【表 4】

	標準	標準 + LiI	標準 + NPR ₄ I	標準 + KI	標準 + CsI
η (%)	3.23	4.39	2.69	3.29	3.23
V_{oc} (V)	0.58	0.65	0.55	0.58	0.6
I_{sc} (mA/cm ²)	10.96	12.03	9.8	9.91	10.14
V_m (V)	0.36	0.44	0.36	0.4	0.4
I_m (mA/cm ²)	8.96	9.86	7.49	8.25	8.32

10

【実施例 1 1】

【0087】

イオン性液体の種類の影響

本発明の一態様において、MeBuImIベース電解質組成物が、MePrImIベース電解質より僅かに良く機能することを見出した。加えて、表5に示すように、MeBuImIとMePrImIとの1/1混合物がMeBuImIよりもよい性能を示すことが実験結果から実証された。

【0088】

【表 5】

	MeBuImI ベースの標準電解質組成物 1 グラム当たり 376 μ M の LiI	MeBuImI/MePrImI ベースの標準電解質 組成物 1 グラム当たり 376 μ M の LiI
η (%)	3.64	3.99
V_{oc} (V)	0.63	0.63
I_{sc} (mA/cm ²)	11.05	11.23
V_m (V)	0.42	0.42
I_m (mA/cm ²)	8.69	9.57

20

【実施例 1 2】

【0089】

ジプロモ化合物の代わりに、Liを用いた組成物Aのゲル化

本例示的实施例では、0.09Mのヨウ素を、99.5重量%の1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムイオジド及び0.5重量%の水からなる混合溶媒中に溶解させることによって、組成物Aを調製した。次いで、当該組成物A 10g中に、含窒素化合物であるポリ(4-ビニルピリジン) (「P4VP」) 0.2gを溶解させた。さらに、得られた組成物A溶液に、有機臭化物である1,6-ジプロモヘキサン 0.2gを溶解させ、それによって、ゲル電解質の前駆体である電解質組成物を得た。

30

【0090】

(i) 2wt%のP4VPと、(ii) 99.5%のMePrImI及び0.5%の水からなる混合物を含んで成る電解質組成物中に、5wt%のヨウ化リチウム(標準電解質組成物1グラム当たり376 μ molのリチウム塩)をゲル化剤として使用すると、すぐにゲル化が起きた。当該Li誘導ゲルを收容しているバイアルを上下に振っても、ゲルは流れるようには動かなかった。ジプロモ化合物を用いる方法では、架橋領域が液体中に懸濁している、層分離した電解質が生成し、それは流れるように動いた(100℃にて30分間ゲル化した後でさえも)。LiIを含有する組成物AとLiIを含有しない組成物Aの太陽電池特性の比較を、以下の表6及び7に与えた。その結果から、DSSCベースの太陽電池の製造に適している実用的なゲルはリチウムイオンを用いて得ることができ、それはまた太陽電池特性をも向上させることがわかる。

40

【0091】

【表 6】

	ジブロモヘキサンを含む 組成物 A	2wt.% P4VP を含む 組成物 A	MeBuImI ベースの電解質 +2wt.% P4VP+5wt.% LiI
η (%)	2.6	3.04	3.92
V_{oc} (V)	0.59	0.58	0.65
I_{sc} (mA/cm ²)	9.73	10.0	11.45
V_m (V)	0.38	0.38	0.42
I_m (mA/cm ²)	6.82	8.04	9.27

【0092】

【表 7】

	(a) 組成物 A; MePrImI:水=99.5:0.5 2% P4VP 及び 0.09M ヨウ素含む	(b) (a)と同じ組成物 但し、5wt% LiI 含む
物性	赤みを帯びた流体；よく流れる	非分散ゲル；流れない；ガラス棒で力を加えることで薄くすることができる
効率	2.53 %	3.63 %
V_{oc}	0.55 V	0.62 V
I_{sc}	9.82 mA/cm ²	12.29 mA/cm ²
V_m	0.343 V	0.378 V
FF	0.47	0.47

10

【実施例 13】

【0093】

DSSCの効率及び光起電力に対するリチウム塩アニオンの影響

リチウムの対イオンの影響を検討するために実験を行い、リチウムがDSSCの総合効率を高める明らかな役割を有することが分かった。電池の太陽電池特性を検討するために、MePrImI、1%の水、0.25Mのヨウ素及び0.3Mのメチルベンズイミダゾールを含有する電解質組成物1グラム当たり、376 μ molのLiI、LiBr、及びLiClを用いた。これらの電解質を含む電池の太陽電池特性を、表8に与えた。

【0094】

【表 8】

	LiIを含む電解質組成物	LiBrを含む電解質組成物	LiClを含む電解質組成物
効率	3.26 %	3.64 %	3.71 %
V_{oc}	0.59 V	0.62 V	0.65 V
I_{sc}	10.98 mA/cm ²	11.96 mA/cm ²	11.55 mA/cm ²
V_m	0.385 V	0.4 V	0.40 V
FF	0.5	0.49	0.49

30

【実施例 14】

【0095】

非活性化 (passivation) 及びDSSCの改善された効率と光起電力

太陽電池分野では、非活性化という用語は、太陽電池の電解質内部の化学種への電子輸送を減少させる処理を意味する。非活性化は、典型的に、ナノ粒子層を、*t*-ブチルピリジンのメトキシプロピオニトリル溶液あるいは他の適切な化合物中に浸すことによって処理することを包含する。太陽電池の、チタニアなどのナノマトリクス層の色素処理後、当該ナノマトリクス層には、色素が吸着し損なった領域が存在し得る。非活性化処理をDSSCに対して実施することで、典型的に、色素が付着していない領域に還元剤が存在する結果、可逆的な電子輸送反応が終端してしまうのを回避することができる。典型的な非活性化処

40

50

理は、種々のリチウム塩及び／又は他のアルカリ金属塩を含有するイオン性液体組成物がDSSC中に用いられる場合は、必要とならないようである。非活性化処理を実施せず、リチウムの塩化物塩を用いることで、0.65 Vより高い光起電力が達成される。

【0096】

本例示的实施例では、DSSCは、それを t -ブチルピリジンの10 wt % メトキシプロピオニトリル溶液中に15分間浸すことによって、非活性化される。非活性化後、DSSCはを40℃に保たれたスライド加熱器を用いて約10分間乾燥させた。MePrImI、1%の水、0.3 Mのメチルベンズイミダゾール、及び0.25 Mのヨウ素を含む電解質組成物は、本検討において使用した標準電解質組成物1グラム当たり376 μmol のLiI、LiBr、及びLiClを用いてゲル化した。 t -ブチルピリジンベースの非活性化剤を電解質に適用することによって、DSSCの光起電力は向上したが、光伝導性の低下によってDSSCの効率は低下した。表9は、種々のリチウムハロゲン化物を含む電解質の太陽電池特性に対する、非活性化の影響をまとめて記載している。

【0097】

【表9】

	LiI でゲル化した電解質	LiBr でゲル化した電解質	LiCl でゲル化した電解質
効率	3.5 %	3.65 %	3.85 %
V_{oc}	0.61 V	0.63 V	0.65 V
I_{sc}	10.96 mA/cm^2	11.94 mA/cm^2	11.75 mA/cm^2
V_m	0.395 V	0.4 V	0.405 V
FF	0.52	0.49	0.5

【実施例15】

【0098】

ポリビニルピリジンを含む電解質組成物をゲル化する際のリチウムの役割、並びにゲル化能への他のアルカリ金属イオンの効果

リチウムカチオンは、2 wt %という少量においても、錯体形成可能ポリマー、例えばP4VP、を含むイオン性液体組成物をゲル化する際に、特異な効果を有する。ナトリウム、カリウム及びセシウムなどの他のアルカリ金属を用いることで、ゲル化実験を実施した。ヨウ化リチウム、塩化ナトリウム、ヨウ化セシウムなどのアルカリ金属塩を、プロピルメチルイミダゾリウムイオジド (MePrImI)、1%の水、0.25 Mのヨウ素、及び0.3 Mのメチルベンズイミダゾールを含む電解質組成物の一部に添加した。ヨウ化リチウム含有組成物のみが、用いた実験条件にてゲル化した。ナトリウム、カリウム、及びセシウムを含有する残りの3つの組成物は、用いた実験条件ではゲル化しなかった。他の用い得るゲル化塩は、カルシウム、マグネシウム、及び亜鉛などの二価金属、あるいはアルミニウムや他の遷移金属イオンなどの三価金属である。

【実施例16】

【0099】

イオン性液体電解質ゲルへのヨウ素及びリチウム濃度の影響

本例示的实施例では、MeBuImI、ヨウ素、及び2 wt %のP4VPを含む電解質組成物にリチウム塩を添加して、ゲルを調製した。当該ゲルの太陽電池特性を、高温焼結した、N3色素で増感された酸化チタン光電極と白金めっきされた $\text{SnO}_2:\text{F}$ でコーティングされているガラススライドを用いて試験した。LiI及びLiClの両方が、少量(2%で十分)のP4VPのような錯体形成可能ポリマーを含むイオン性液体ベースの組成物をゲル化させた。メチルベンズイミダゾールを欠いた組成物では、リチウムは光起電力に影響を及ぼさなかった。5 wt %は、イオン性液体、及び99 wt %のブチルメチルイミダゾリウムイオジド、1 wt

t %の水、0.3 Mのメチルベンズイミダゾール、及び0.25 Mのヨウ素からなる混合物1グラム当たり、約376 μmol のリチウム塩を含む組成物に相当する。従って、1 wt %は、イオン性液体組成物1グラム当たり376 / 5 = 75 μmol のリチウム塩に相当する。太陽電池特性を、表10にまとめて記載している。

【0100】

【表10】

	5 % LiI	2.5 % LiI	5 % LiCl	2.5 % LiCl
0.05 M ヨウ素	$\eta = 1.6 \%$ $V_{oc} = 0.6 \text{ V}$ $I_{sc} = 4.89 \text{ mA}$ $FF = 0.54$ $V_m = 0.445 \text{ V}$	$\eta = 1.23 \%$ $V_{oc} = 0.59 \text{ V}$ $I_{sc} = 4.21 \text{ mA}$ $FF = 0.495$ $V_m = 0.415 \text{ V}$	$\eta = 0.64 \%$ $V_{oc} = 0.59 \text{ V}$ $I_{sc} = 2.95 \text{ mA}$ $FF = 0.36$ $V_m = 0.4 \text{ V}$	$\eta = 1.19 \%$ $V_{oc} = 0.58 \text{ V}$ $I_{sc} = 3.87 \text{ mA}$ $FF = 0.53$ $V_m = 0.426 \text{ V}$
0.1 M ヨウ素	$\eta = 1.22 \%$ $V_{oc} = 0.48 \text{ V}$ $I_{sc} = 6.46 \text{ mA}$ $FF = 0.39$ $V_m = 0.349 \text{ V}$	$\eta = 1.29 \%$ $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ $I_{sc} = 5.12 \text{ mA}$ $FF = 0.45$ $V_m = 0.386 \text{ V}$	$\eta = 2.83 \%$ $V_{oc} = 0.57$ $I_{sc} = 9.04 \text{ mA}$ $FF = 0.55$ $V_m = 0.422 \text{ V}$	$\eta = 2.06 \%$ $V_{oc} = 0.58$ $I_{sc} = 7.14 \text{ mA}$ $FF = 0.5$ $V_m = 0.42 \text{ V}$
0.25 M ヨウ素	$\eta = 2.58 \%$ $V_{oc} = 0.55 \text{ V}$ $I_{sc} = 11.49 \text{ mA}$ $FF = 0.41$ $V_m = 0.338 \text{ V}$	$\eta = 3.06 \%$ $V_{oc} = 0.55 \text{ V}$ $I_{sc} = 10.78 \text{ mA}$ $FF = 0.52$ $V_m = 0.36 \text{ V}$	$\eta = 3.4 \%$ $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ $I_{sc} = 11.32 \text{ mA}$ $FF = 0.54$ $V_m = 0.369 \text{ V}$	$\eta = 2.6 \%$ $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ $I_{sc} = 10.18 \text{ mA}$ $FF = 0.46$ $V_m = 0.364 \text{ V}$

10

20

【実施例17】

【0101】

ゲル化能へのポリマー濃度の影響、及びレドックス電解質ゲルの太陽電池特性

本例示的实施例では、ゲル粘度及び太陽電池特性へのその影響を検討するために、ポリマー濃度を変化させた。本検討には、電解質組成物として、99 %のMeBuImI、1 %の水、0.25 Mのヨウ素、0.6 MのLiI、及び0.3 Mのメチルベンズイミダゾールを含んでなる混合物を用いた。ポリマー、即ちP4VP、の濃度は、1 %から5 %にまで変化させた。1 %のP4VPを含む電解質組成物は、当該ゲルを収容するバイアルを下方に振った際にゆっくりと流れるように動いた。2 %、3 %、及び5 %のゲルは、流れるように動かなかった。5 %のP4VPを含むゲルは、2 % P4VP調製物と比較した際、ずっと固体状であるようにみえた。表11は、検討した種々のP4VP濃度を有する当該ゲルの太陽電池特性をまとめて記載している。

30

【0102】

結果から、P4VP含有量を増やして粘度を高めても太陽電池特性は変化しないことがわかる。従って、ゲルの粘度は、太陽電池特性の低下を起こすことなく、調節することができる。メチルベンズイミダゾールは、高い η を実現するために必要とされる場合がある。0.25 Mにまでヨウ素濃度を高めることによってまた、効率が向上する。0.25 Mを越えると、光起電力は急激に低下し、総合効率も低下する。セリウム、ナトリウム、カリウム、あるいはテトラアルキルアンモニウムイオンのような他の金属イオンあるいはカチオンは、効率の向上に寄与することは見出されておらず、電解質溶液のゲル化も引き起こさなかった。さらに、リチウムに加え、塩化物アニオンが、メチルベンズイミダゾールを含む組成物の光起電力を低下させることなく光起電力を高めることで、効率を向上させることが見出された。

40

【0103】

【表 1 1】

太陽電池特性	1 % P4VP	2 % P4VP	3 % P4VP	5 % P4VP
η (%)	3.23	3.48	3.09	3.19
I_{sc} (mA/cm ²)	10.74	10.42	12.03	10.9
V_{oc} (V)	0.59	0.59	0.6	0.61
V_m (V)	0.39	0.4	0.38	0.40
I_m (mA/cm ²)	8.27	8.69	8.07	8.03
FF	0.51	0.57	0.43	0.48

10

【0104】

C. 共増感剤 (co-sensitizer)

例示的な一実施形態によると、上記感光剤は、第1の増感剤と第2の電子ドナー化学種、即ち「共増感剤」を含む。第1の感光性付与色素と共増感剤を一緒にあるいは別々に添加することで、図6に示す、相互接続された感光性ナノ粒子材料603を形成することができる。図6に関して上述したように、感光性付与色素は、入射可視光の電気への変換を促進し、それによって、所望の太陽電池効果が生ずる。例示的な一実施形態では、共増感剤は、好ましくは、(1) 窒素原子の自由電子対と該窒素原子が結合している芳香族環の混成軌道との共役、及び電子移動後に、これらの混成軌道によって生じ得るカチオンラジカルの共鳴安定性、並びに(2) 共安定性付与剤を半導体酸化物に固定化する機能を有する、カルボキシやホスフェートのような配位結合基、を含む。適切な共増感剤の例として、限定はしないが、芳香族アミン(例えば、トリフェニルアミン及びその誘導体など)、カルバゾール、及び他の縮合環類似体が挙げられる。

20

【0105】

再び図6を参照すると、当該共増感剤は、相互接続された感光性ナノ粒子材料603の伝導帯に電氣的に接続されている。適切な配位結合基として、限定はしないが、カルボキシレート基、ホスフェート基、又は例えばオキシムあるいはアルファケト-エノラートのようなキレート基が挙げられる。

30

【0106】

以下の表12-18は、共増感剤を感光性付与色素と共に高温焼結されたあるいは低温相互接続されたチタニア表面上に共吸着させると太陽電池効率が向上することを示す結果を与える。表12-16では、AM 1.5という太陽光シミュレータ条件(即ち、強度1000 W/m²の光の照射)を用いて、キャラクタリゼーションを実施した。3-メトキシプロパンニトリル中に1 MのLiI、1 Mのt-ブチルピリジン、0.5 MのI₂を含んで成る液体電解質を採用した。表中に示したデータから、低温で相互接続された(表15、17及び18)チタニアナノ粒子及び高温で相互接続された(表12、13、14及び16)チタニアナノ粒子の両方に関して、1つ又は複数の操作電池パラメータが向上することがわかる。記載した太陽電池特性には、 η 、 V_{oc} 、 I_{sc} 、FF、 V_m 、及び I_m が含まれる。共増感剤に対する増感剤の比は、感光剤溶液中の感光剤の濃度に基づく。

40

【0107】

特に、共増感剤の濃度が色素濃度の約50 m o l %未満である場合に、芳香族アミンが、色素増感チタニア太陽電池の電池性能を向上させることが見出された。好ましい芳香族アミンの一般的な分子構造の例を、図13及び14に示している。好ましくは、共増感剤の濃度は、約1%~約20 m o l %であり、より好ましくは、約1 m o l %~約5 m o l %である。

【0108】

50

図13Aは、共増感剤として機能し得る化学構造1300を図示している。分子1300は、その配位結合基あるいはキレート基、即ちA、を介して、ナノ粒子層表面に吸着する。上述のように、Aは、カルボン酸基あるいはその誘導体、ホスフェート基、オキシムあるいはアルファケトエノラートとし得る。図13Bは、構造1300の詳細な実施形態1310、即ちDPABA（ジフェニルアミノ安息香酸）、であり、ここで、A=C00Hである。図13Cは、Aがカルボキシ誘導体C00Hである、DEAPA（N',N-ジフェニルアミノフェニルプロピオン酸）と称される別の具体的なアミン1320を図示している。

【0109】

図14Aは、共増感剤あるいは感光性付与色素の何れとしても機能し得る化学構造1330を示している。当該分子は、500nmより大きな照射は吸収せず、その配位結合基あるいはキレート基、即ちA、を介して、ナノ粒子層表面に吸着している。Aは、カルボン酸あるいはその誘導体、ホスフェート基、オキシムあるいはアルファケトエノラートとし得る。R₁及びR₂は、それぞれ、フェニル基、アルキル基、置換フェニル基、ベンジル基とすることができる。好ましくは、当該アルキルは、1～10の炭素を含む。図14Bは、構造1330の具体的実施形態1340、即ちDPACA（2,6ビス（4-安息香酸）-4-（4-N,N-ジフェニルアミノ）フェニルピリジンカルボン酸）、を図示しており、ここでR₁及びR₂はフェニルであり、AはC00Hである。

【0110】

DPACA1340は、以下のように合成することができる。酢酸 60mlを収容している凝縮器及び攪拌格子を備えた100ml丸底フラスコに、4-アセチル安息香酸 1.49g（9.08mmol）、4-N,N-ジフェニルベンズアルデヒド 1.69g（6.18mmol）、及び酢酸アンモニウム 5.8g（75.2mmol）を添加した。当該溶液を、窒素下で攪拌しつつ、5時間加熱乾留した。反応物を室温にまで冷却し、水 150ml中に注ぎ、それをジクロロメタン 150mlで抽出した。当該ジクロロメタンを、ロータリエバポレータによって、分離、蒸発除去し、黄色油が生成した。次いで、当該油をシリカゲルカラム上で4%メタノール/ジクロロメタンを用いて溶離させ、オレンジ色の固形物である生成物を得た。当該固形物をメタノールで洗浄し、真空乾燥して、2,6ビス（4-安息香酸）-4-（4-N,N-ジフェニルアミノ）フェニルピリジン（DPACA） 0.920gを得た。溶融点は199～200℃であり、λ_{max}は421nmであり、分子吸光係数Eは39200Lmol⁻¹cm⁻¹であった。当該構造は、NMR分光器によって確認された。

【0111】

表12は、高温焼結され、1mMのN3色素溶液及び3種の濃度のDPABA中に一晚浸漬させて感光性を付与したチタニアに関する結果を示している。表12はまた、平均ηが、好ましい20/1（色素/共増感剤）比の場合に最も高いことも示している。

【0112】

【表 1 2】

一般条件	I-V 特性								
	条件	電池面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
吸着温度 RT℃	1mM N3/EtOH 一晚	0.44	0.62	6.69	0.44	8.38	0.56	2.91	
		0.52	0.64	6.81	0.43	8.59	0.54	2.94	
色素溶媒 EtOH	対照用 平均	0.54	0.63	6.95	0.41	8.72	0.52	2.84	
		0.50	0.63	6.82	0.43	8.56	0.54	<u>2.90</u>	<u>0.05</u>
色素集合体 N3, DPABA	1mM N3, 0.05M DPABA 含有 EtOH	0.50	0.64	7.70	0.45	9.31	0.58	3.43	
		0.53	0.64	7.40	0.45	9.30	0.56	3.31	
焼結温度 450℃, 30 分	一晚 20/1 平均	0.50	0.64	7.70	0.45	9.38	0.57	3.44	
		0.51	0.64	7.60	0.45	9.33	0.57	<u>3.39</u>	<u>0.07</u>
711nm 厚さ TiO ₂ -10 μm	1mM N3, 1mM DPABA 含有 EtOH	0.53	0.63	7.21	0.41	8.58	0.55	2.96	
		0.50	0.63	6.75	0.44	8.23	0.57	2.97	
	一晚 1/1 平均	0.42	0.63	7.11	0.44	8.67	0.57	3.13	
		0.48	0.63	7.02	0.43	8.49	0.56	<u>3.02</u>	<u>0.10</u>
電解質	1mM N3, 10mM DPABA 含有 EtOH	0.33	0.58	4.95	0.42	6.02	0.60	2.08	
		0.52	0.60	5.51	0.42	6.67	0.58	2.31	
AM 1.5D, C1 太陽	一晚 1/10	0.49	0.60	5.53	0.42	6.72	0.58	2.32	
711nm 前処理	平均	0.45	0.59	5.33	0.42	6.47	0.58	<u>2.24</u>	<u>0.14</u>

10

【0 1 1 3】

表 1 3 は、電池に光照射しつつカットオフフィルタ（第 3 及び第 4 の見出し）を用いて、その I-V 特性を試験した場合の結果を示している。表 1 3 はまた、電池の効率が、DPABA の存在時になお改善されることを示しており、これは、フィルタのない場合のその効果が単に DPABA による UV 光の吸収、その後の電荷注入に起因するものではないことを示唆している。図 1 5 は、本発明の一例示の実施形態による太陽電池をキャラクタリゼーションするために用いたカットオフフィルタの吸光度対波長のプロット 1 4 0 0 を示している。図 1 6 は、DPABA に関する、吸光度対波長のプロット 1 5 0 0 を示しており、それは 4 0 0 nm 未満のものを吸収している。カットオフフィルタの吸光度が大きいため、光はほとんど DPABA の吸収バンドに到達しない。

20

【0 1 1 4】

【表 1 3】

条件	I-V 特性							
	電池面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
1 mM N3 含有 EtOH 一晚対照用	0.49	0.70	8.62	0.46	11.02	0.51	3.97	
	0.49	0.70	8.13	0.45	10.20	0.51	3.66	
	0.49	0.73	7.93	0.51	9.69	0.57	4.04	
	0.49	0.71	8.23	0.47	10.30	0.53	3.89	0.20
1mM N3 0.05mM DPABA 含有 EtOH, 20/1 一晚	0.49	0.71	9.05	0.46	11.53	0.51	4.16	
	0.49	0.71	9.24	0.46	11.56	0.52	4.25	
	0.49	0.71	9.39	0.46	11.50	0.53	4.32	
平均	0.49	0.71	9.23	0.46	11.53	0.52	4.24	0.08
1 mM N3 含有 EtOH 一晚対照用	0.49	0.69	6.35	0.47	7.83	0.55	4.26	455nm カットオフ フィルタ使用 70 mW/cm ²
	0.49	0.69	6.05	0.46	7.44	0.54	3.98	
	0.49	0.72	5.74	0.52	6.94	0.60	4.27	
平均	0.49	0.70	6.05	0.48	7.40	0.56	4.17	0.17
1mM N3 0.05mM DPABA 含有 EtOH, 20/1 一晚	0.49	0.70	6.73	0.47	8.21	0.55	4.52	455nm カットオフ フィルタ使用 70 mW/cm ²
	0.49	0.70	6.74	0.47	8.19	0.55	4.53	
	0.49	0.70	6.74	0.49	8.25	0.57	4.72	
平均	0.49	0.70	6.74	0.48	8.22	0.56	4.59	0.11

10

20

30

【0 1 1 5】

表 1 4 は、トリフェニルアミン自体（即ち、カルボキシなどのチタニア錯体形成基不含の）を添加しても、上記条件下ではほとんど効率が向上しないことを示している。

【0 1 1 6】

【表 1 4】

条件	I-V 特性							
	cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
0.5 mM N3 含有 EtOH, 一晚	0.49	0.70	7.96	0.45	9.82	0.52	3.58	
	0.49	0.71	8.09	0.48	9.58	0.57	3.88	
	0.49	0.70	7.47	0.48	8.83	0.58	3.59	
平均	0.49	0.70	7.84	0.47	9.41	0.56	3.68	0.17
0.5 mM N3, 0.025 mM TPA 含有 EtOH 一晚 20/1	0.49	0.69	7.44	0.45	9.21	0.53	3.35	
	0.49	0.69	7.61	0.47	9.75	0.53	3.58	
	0.49	0.69	6.98	0.45	8.56	0.53	3.14	
平均	0.49	0.69	7.34	0.46	9.17	0.53	3.36	0.22
0.5 mM N3, 2.0 mM TPA 含有 EtOH 一晚 1/4	0.49	0.68	4.62	0.44	5.66	0.53	2.03	
	0.49	0.66	4.18	0.45	5.38	0.53	1.88	
	0.49	0.66	4.51	0.45	5.82	0.53	2.03	
平均	0.49	0.67	4.44	0.45	5.62	0.53	1.98	0.09

【0 1 1 7】

表 1 5 は、低温で相互接続されたチタニアを用いると効果があること、並びに 20 / 1 (色素 / 共増感剤) の比が好ましいこと、を示している。

【0 1 1 8】

【表 15】

条件	I-V 特性							
	電池面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
0.5 mM N3/EtOH, 一晚対照用	0.49	0.73	8.32	0.50	10.56	0.54	4.16	
	0.51	0.72	8.13	0.49	10.30	0.54	3.98	
	0.50	0.72	8.56	0.47	10.65	0.52	4.02	
平均	0.50	0.72	8.34	0.49	10.50	0.53	4.05	0.09
0.5 mM N3, 0.0125 mM DPABA 含有 EtOH, 40/1, 一晚	0.49	0.73	8.55	0.51	10.48	0.57	4.36	
	0.53	0.72	8.53	0.50	11.00	0.54	4.27	
	0.49	0.74	8.08	0.54	10.96	0.54	4.36	
平均	0.50	0.73	8.39	0.52	10.81	0.55	4.33	0.06
0.5 mM N3, 0.017mM DPABA 含有 EtOH, 30/1, 一晚	0.49	0.73	9.07	0.49	11.31	0.54	4.44	
	0.49	0.75	8.64	0.52	10.97	0.55	4.49	
	0.52	0.73	8.19	0.52	10.88	0.54	4.26	
平均	0.50	0.74	8.63	0.51	11.05	0.54	4.40	0.12
0.5 mM N3, 0.025 mM DPABA 含有 EtOH, 20/1, 一晚	0.50	0.75	8.57	0.52	11.56	0.51	4.46	
	0.49	0.74	8.88	0.52	11.45	0.54	4.62	
	0.53	0.74	9.01	0.51	12.08	0.51	4.60	
平均	0.51	0.74	8.82	0.52	11.70	0.52	4.56	0.09
0.5 mM N3, 0.5 mM DPABA 含有 EtOH, 1/1, 一晚	0.49	0.72	8.85	0.48	10.78	0.55	4.25	
	0.51	0.74	8.62	0.47	10.37	0.53	4.05	
	0.50	0.75	8.38	0.49	10.02	0.55	4.11	
平均	0.50	0.74	8.62	0.48	10.39	0.54	4.14	0.10
0.5 mM N3, 5mM DPABA 含有 EtOH, 1/10, 一晚	0.49	0.68	7.56	0.44	9.09	0.54	3.33	
	0.51	0.69	7.62	0.46	9.34	0.54	3.51	
	0.49	0.67	7.25	0.45	8.84	0.55	3.26	
平均	0.50	0.68	7.48	0.45	9.09	0.54	3.36	0.13

10

20

30

40

【0119】

表 16 は、共増感剤に対する色素の比を 20 / 1 に保ちつつ、高濃度の N3 色素を用いて感光性を付与した、高温焼結されたチタニアに関する結果を示している。見出し 1 及び 2 は、共増感剤によって電池性能が向上することを示している。見出し 3 は、DPABA のみの増感剤としての効果を示しており、低い強度の UV 照射を含む完全な太陽光スペクトルを照射された際には、当該物質それ自身が増感剤として機能することを実証している。

【0120】

【表 1 6】

一般条件	I-V 特性								
	条件	電池 面積 cm ²	V _{oc} V	I _{sc} mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
吸着温度 RT℃	8mM N3 / 非プロ トン性極性溶媒	0.49	0.68	8.51	0.44	10.07	0.55	3.74	
		0.49	0.67	8.28	0.44	9.75	0.56	3.64	
色素溶媒 非プロトン 性極性溶媒	1 時間 対照用	0.49	0.68	9.16	0.42	10.80	0.52	3.85	
	平均	0.49	0.68	8.65	0.43	10.21	0.54	3.74	0.16
	8mM N3, 0.4mM DPABA 含有非プロ トン性極性溶媒 20/1 1 時間	0.49	0.68	9.52	0.44	11.18	0.55	4.19	
		0.49	0.68	9.96	0.44	11.59	0.56	4.38	
		0.49	0.65	9.81	0.42	12.13	0.52	4.12	
		平均	0.49	0.67	9.76	0.43	11.63	4.23	0.14
	5mM DPABA 含有 非プロトン性極性 溶媒 一晩	0.49	0.55	1.02	0.42	1.22	0.64	0.43	
		0.49	0.55	0.94	0.41	1.13	0.62	0.39	
		0.49	0.58	0.89	0.44	1.07	0.63	0.39	
		平均	0.49	0.56	0.95	0.42	1.14	0.60	0.02

10

【0 1 2 1】

表 1 7 は、低温で相互に接続されたチタニアに関する結果を示している。見出し 5 は、増感剤としての DPACA 単独の効果を示しており、低い強度の UV 照射を含む完全な太陽光スペクトルを照射された際には、当該物質それ自体が増感剤として機能することを実証している。

20

【0 1 2 2】

【表 1 7】

I-V 特性								
条件	電池面積 cm ²	V _{oc} V	I _{sc} mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
0.5 mM N3/EtOH, 一晚 対照用	0.51	0.73	8.40	0.50	10.84	0.53	4.20	
	0.53	0.72	8.13	0.49	10.30	0.54	3.98	
	0.50	0.72	8.77	0.47	10.87	0.53	4.12	
平均	0.51	0.72	8.43	0.49	10.67	0.53	4.10	0.11
0.5 mM N3, 0.01 mM DPACA含有 EtOH, 50/1, 一晚	0.49	0.73	8.10	0.51	10.39	0.54	4.13	
	0.50	0.74	7.95	0.50	10.01	0.54	3.98	
	0.49	0.72	8.10	0.50	9.85	0.57	4.05	
平均	0.49	0.73	8.05	0.50	10.08	0.55	4.05	0.08
0.5 mM N3, 0.02 mM DPACA含有 EtOH, 25/1, 一晚	0.49	0.74	8.38	0.50	10.48	0.54	4.19	
	0.52	0.73	8.18	0.48	9.74	0.55	3.93	
	0.49	0.76	8.08	0.54	9.45	0.61	4.36	
平均	0.50	0.74	8.21	0.51	9.89	0.57	4.16	0.22
0.5 mM N3, 0.5 mM DPACA含有 EtOH, 1/1, 一晚	0.49	0.73	9.07	0.46	11.31	0.51	4.17	
	0.49	0.75	7.41	0.53	9.24	0.57	3.93	
	0.52	0.76	7.93	0.52	9.12	0.59	4.12	
平均	0.50	0.75	8.14	0.50	9.89	0.56	4.07	0.13
0.5 mM N3, 5.0 mM DPACA含有 EtOH, 1/10, 一晚	0.56	0.73	6.36	0.49	7.59	0.56	3.12	
	0.52	0.73	6.63	0.49	7.84	0.57	3.25	
	0.50	0.72	6.53	0.49	7.59	0.59	3.20	
平均	0.53	0.73	6.51	0.49	7.67	0.57	3.19	0.07
5.0 mM DPACA含有 EtOH, 一晚	0.43	0.65	3.12	0.49	3.77	0.62	1.53	
	0.45	0.65	2.93	0.49	3.51	0.63	1.44	
	0.49	0.66	2.83	0.49	3.40	0.62	1.39	
平均	0.46	0.65	2.96	0.49	3.56	0.62	1.45	0.07

【0123】

表 1 8 は、低温で相互に接続されたチタニアに関する結果を示している。見出し 6 は、増感剤としての DEAPA 単独の効果を示しており、低い強度の UV 照射を含む完全な太陽光スペクトルが照射される際には、当該物質それ自体が増感剤として機能することを実証している。

【0124】

10

20

30

40

50

【表 18】

一般条件	条件	I-V 特性							
		電池面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
吸着温度 RT℃	0.5mM N3/EtOH 一晚	0.51	0.72	8.67	0.49	10.60	0.56	4.25	
		0.49	0.75	8.15	0.47	10.50	0.49	3.83	
色素溶媒 EtOH	対照用 平均	0.49	0.74	8.74	0.44	10.63	0.49	3.85	
		0.50	0.74	8.52	0.47	10.58	0.51	3.97	0.24
色素集合体 N3, DEAPA	0.5mM N3, 0.01mM DEAPA 含有 EtOH	0.49	0.70	8.68	0.44	11.00	0.50	3.82	
		0.52	0.71	8.57	0.45	11.11	0.49	3.86	
焼結温度 120℃, 10 分	50/1 一晚	0.50	0.72	8.40	0.45	10.61	0.49	3.78	
		0.50	0.71	8.55	0.45	10.91	0.49	3.82	0.04
フィルム厚さ TiO ₂ , 7μm	0.5mM N3, 0.02mM DEAPA 含有 EtOH	0.51	0.74	8.90	0.44	10.92	0.48	3.92	
		0.53	0.73	8.76	0.44	10.51	0.50	3.85	
液体	25/1 一晚	0.49	0.73	8.40	0.45	10.21	0.51	3.78	
		0.51	0.73	8.69	0.44	10.55	0.50	3.83	0.07
電解質	0.5mM N3, 0.5mM DEAPA 含有 EtOH	0.49	0.71	8.94	0.43	10.78	0.50	3.84	
		0.51	0.71	8.83	0.44	10.37	0.53	3.89	
AM 1.5D, C1 太陽	1/1 一晚	0.50	0.70	8.18	0.42	9.71	0.51	3.44	
		0.50	0.71	8.65	0.43	10.29	0.51	3.72	0.25
フィルム前処理	0.5mM N3, 5.0mM DEAPA 含有 EtOH	0.52	0.60	0.88	0.45	1.08	0.61	0.40	
		0.49	0.59	0.71	0.44	0.85	0.62	0.31	
	1/10 一晚	0.49	0.59	0.75	0.44	0.91	0.61	0.33	
		0.50	0.59	0.78	0.44	0.95	0.62	0.35	0.04
	5.0mM DEAPA 含有 CHCl ₃	0.49	0.54	0.41	0.42	0.49	0.65	0.17	
		0.49	0.54	0.35	0.39	0.46	0.55	0.14	
	一晚	0.51	0.52	0.45	0.40	0.52	0.67	0.18	
		0.50	0.53	0.40	0.40	0.49	0.62	0.16	0.02

10

20

【0125】

D. 半導体酸化物調合物

他の例示的实施形態では、本発明は、上述のような、低温で半導体酸化物ナノ粒子を相互に接続させて形成されるDSSCに使用するための、半導体酸化物調合物を提供する。半導体酸化物調合物は、室温でコーティングすることができ、約50℃～約150℃の温度で乾燥させると、透明な導電性酸化物(TCO)でコーティングされたプラスチック基材に対して好ましい接着性を有する機械的に安定な半導体ナノ粒子フィルムが得られる。一実施形態では、相互に接続された感光性ナノ粒子603からなるナノ粒子半導体は、酢酸を用いて又は用いずに、水中に分散させた市販のTiO₂、ポリマー結合剤から形成される。使用されるポリマー結合剤として、限定はしないが、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリエチレンオキサイド(PEO)、ヒドロキシエチルセルロース(HOEC)、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール(PVA)及び他の水溶性ポリマーが挙げられる。ポリマーに対する半導体酸化物粒子、例えばTiO₂、の比は、重量で約100:0.1～100:20、好ましくは重量で約100:1～100:10とし得る。調合物中に酢酸が存在することは、TCOコーティングされた基材に対する当該コーティングの接着性を向上させるのに役立つ。しかしながら、酢酸は、本発明の本態様に必須ではなく、酢酸を含まない半導体酸化物分散物も満足に機能する。他の実施形態では、TiO₂ナノ粒子は、例えば、PVP、ビュツバル(butvar)、エチルセルロースなどのようなポリマー結合剤と共に、例えば、イソプロピルアルコールなどの有機溶媒中に分散している。

30

40

【0126】

他の例示的实施形態では、半導体酸化物コーティングの機械的完全性及びこれらのコーティングに基づく色素増感電池の太陽電池性能は、架橋剤を用いて半導体ナノ粒子を相互に接続させることによってさらに改善することができる。上記ポリリンカーをこの目的のために使用することができる。これらの架橋剤は、例えば、チタニアコーティング調合物に直に、又はエタノール、イソプロパノール、あるいはブタノールなどの有機溶媒中の溶

50

液としてのチタニアコーティングを乾燥させるための後続のステップにおいて、適用することができる。例えば、次いで当該フィルムを約70℃～約140℃まで加熱すると、TiO₂ナノ粒子間のTiO₂ブリッジの形成を導く。好ましくは、本例のポリリンカー濃度は、チタニア基準で約0.01～約20重量%である。

【0127】

E. 半導体プライマー層コーティング

他の例示的实施形態では、本発明は、半導体酸化物材料、並びに基材材料上に半導体酸化物ナノ粒子層をコーティングしてDSSCを形成する方法を提供する。図17は、本発明による、コーティングプロセスの例示的实施形態1600を示している。本例示的实施形態では、基材材料1610を、半導体酸化物からなる第1のプライマー層1620でコーティングし、次いで、該プライマー層1620上に半導体酸化物ナノ粒子1630の懸濁物をコーティングする。プライマー層1620は、真空コーティングされた半導体酸化物フィルム（例えば、TiO₂フィルム）を含むことができる。あるいはまた、プライマー層1620は、半導体酸化物（例えば、TiO₂、SnO₂）の微粒子を含む薄いコーティングを含むことができる。プライマー層1620はまた、ポリリンカーあるいは前駆体溶液、その一例は上記図4に記載のチタニウム（IV）ブトキシドポリマー400である、からなる薄層を含むことができる。本発明の例示的な一実施形態によれば、基材材料1610は、図6記載の第1の柔軟で著しく光透過性である基材609である。加えて、基材材料1610は、透明で、導電性の、プラスチック基材である。本例示的实施形態によれば、ナノ粒子1630の懸濁物は、図6の相互に接続された感光性ナノ粒子材料603である。薄いフィルム状の、微粒子状の、あるいは前駆体溶液状の、特にSnO₂、TiO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅及びZnOをはじめとする多数の半導体金属酸化物を、真空コーティング、スピンコーティング、ブレードコーティング又は他のコーティング法を用いて、プライマー層コーティングとして使用することができる。

【0128】

プライマー層1620は、層1630のようなナノ構造の半導体酸化物フィルムの基材材料1610に対する接着性を改善する。当該プライマー層を備えるDSSCでは性能の向上することが確認されており、以下に説明する。この向上は、半導体酸化物ナノ粒子（又は、光電極）と透明な導電性酸化物でコーティングされたプラスチック基材との間の接着性の改善、並びにより高い短絡耐性から得られる。

【0129】

本発明の本態様の種々の例示的实施形態の実施例を、二酸化チタンナノ粒子層を備えるDSSCに関して、以下に述べる。

【実施例18】

【0130】

TiO₂ナノ粒子光電極のためのプライマー層として真空コーティングされたTiO₂

本例示的实施例では、厚さ2.5nm～10.0nmの薄いTiO₂フィルムを、ポリエステル（ここでは、PET）基材上にコーティングされているITO層の上に、真空中でスパッタコーティングした。水ベースのTiO₂（平均粒子径21nmのP25）スラリーを、スパッタコーティングされた薄いTiO₂を有するITO/PETと未加工のITO/PET（即ち、スパッタコーティングされた薄いTiO₂を含まない部分）の両方の上にスピンコーティングした。コーティングされたフィルムを、ポリ[Ti(OBu)₄]のブタノール溶液中に浸漬させ、次いで120℃で2分間熱処理した。低温反応性相互接続フィルムを、非プロトン性の極性溶媒ベースのN3色素溶液（8mM）中に2分間配置した。白金（Pt）対向電極、I⁻/I₃⁻液体電解質、2milのSURLYN、及び銅導電性テープを備える太陽電池を作製した。太陽光シミュレータを用いて、I-V特性の測定を実施した。

【0131】

スパッタコーティングされた薄いTiO₂を有するITO/PET上にP25スラリーをコーティングして得たナノ構造のTiO₂フィルムの接着性は、未加工のITO/PET上のフィルムより優れていた。スパッタコーティングされた薄いTiO₂を有するITO/PET上に調製されたPV電池は、

未加工のITO/PET上のそれらと比較して、より良い太陽電池性能を示すことも確認された。曲線因子の向上も同様に達成された。スパッタコーティングされた薄い TiO_2 を有するITO/PET上に作製された太陽電池に関しては、0.67もの高いFFが測定された。未加工のITO/PET上に作製された太陽電池に関しては、確認されたFFは0.60より高くはなかった。スパッタコーティングされた薄い TiO_2 を有するITO/PET上に作製された太陽電池に関しては、より高い太陽電池変換効率（未加工のITO/PETから作製された光電極よりも約1.7%高い）が測定された。スパッタコーティングされた薄い TiO_2 を有するITO/PET上に作製された太陽電池に関しては、短絡耐性の改善もまた確認された。

【実施例19】

【0132】

TiO_2 懸濁物の代わりに、プライマー層としての TiO_2 微粒子

本例示的实施例では、PET基材上のITOの凸部間の凹部内に組み込まれるほど十分に小さい TiO_2 微粒子は、チタニウム（IV）イソプロポキシドを加水分解させることによって調製した。次いで、当該微粒子を、ITO層上に800rpmにてスピンコーティングした。次いで、平均粒子径およそ21nmの3.7% TiO_2 （P25）懸濁物を微粒子層上に800rpmにてスピンコーティングした。コーティングされた TiO_2 を、Ti（IV）ブトキシドポリマーの0.01Mブタノール溶液中に15分間浸漬させ、その後スライド加熱器を用いて50℃で乾燥させ、次いで120℃で2分間加熱することによって、低温で相互接続させた。相互に接続されたコーティングを、8mMの非プロトン性極性溶媒中に2分間浸漬させることによってN3色素で染め、次いで、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて50℃で2分間乾燥させた。プライマーコーティング微粒子を利用しない以外は同じ方法で、対照用コーティングを調製した。太陽光シミュレータを用いて、当該電池の性能特性を測定した。試験体及び対照体に関する結果を、以下の表19に記載している。 TiO_2 懸濁物の代わりにプライマーコーティングとして酸化スズ微粒子を用いても、同様の改善が得られた。

【0133】

【表19】

	V_{oc}	I_{sc}	η	FF
対照品	0.64	4.86	1.67%	0.54
発明品	0.66	6.27	2.36%	0.57

【実施例20】

【0134】

TiO_2 の代わりに、プライマー層としてのチタニウム（IV）ブトキシドポリマー含有ブタノール（前駆体溶液）

他の試験では、0.01Mにてブタノール中に含有されるチタニウム（IV）ブトキシドポリマーを、800rpmにてITO/PETプラスチック基材の上にスピンコーティングした。平均粒径およそ21nmの4.3% TiO_2 （P25）懸濁物を800rpmにてスピンコーティングした。コーティングされた TiO_2 を、Ti（IV）ブトキシドポリマーの0.01Mブタノール溶液中に15分間浸漬させ、その後スライド加熱器を用いて50℃で乾燥させ、次いで120℃で2分間加熱することによって、低温で相互接続させた。焼結したコーティングを、8mMの非プロトン性極性溶媒中に2分間浸漬させることによってN3色素で染め、次いで、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて50℃で2分間乾燥させた。プライマー層コーティングを利用しない以外は同じ方法で、対照用コーティングを調製した。太陽光シミュレータを用いて、当該電池のI-V特性を測定した。試験体及び対照体に関する結果を、以下の表20に記載している。

【0135】

【表20】

	V_{oc}	I_{sc}	η	FF
対照品	0.66	7.17	2.62%	0.56
発明品	0.70	8.11	3.38%	0.59

10

【0136】

特定の例示的实施形態を参照して本発明を詳細に示し説明してきたが、添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形状及び詳細に関する種々の変更をなし得ることを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【0137】

【図1】本発明による、金属Mの酸化物からなるナノ粒子のためのポリリンカーの例示的实施形態の例示的化学構造

【図2】金属Mの酸化物からなるナノ粒子のための、本発明による、例示的实施形態のポリリンカーの他の例示的化学構造

20

【図3A】本発明の例示的实施形態による、ポリリンカーによって相互に接続されたナノ粒子の例示的化学構造

【図3B】本発明の例示的实施形態による、基材酸化物層に付着した図3A記載の相互に接続されたナノ粒子フィルム

【図4】ポリ(n-ブチルチタネート)の化学構造

【図5A】本発明による、ポリ(n-ブチルチタネート)によって相互に接続している二酸化チタンナノ粒子の化学構造

【図5B】本発明の例示的实施形態による、基材酸化物層に付着した図5A記載の相互に接続した二酸化チタンナノ粒子の化学構造

30

【図6】本発明の例示的实施形態による、柔軟な太陽電池の断面図

【図7】図6記載の柔軟な太陽電池を形成するのに用いることができる、連続製造プロセスの例示的实施形態

【図8】本発明による、例示的太阳電池の電流-電圧曲線

【図9】本発明の例示的实施形態による、例示的太阳電池の電流-電圧曲線

【図10】本発明の例示的实施形態による、他の2つの例示的太阳電池に関する電流-電圧曲線

【図11】本発明の例示的实施形態による、 Li^+ イオンと錯体形成可能なポリ(4-ビニルピリジン)化合物との錯体形成反応によって起こるゲル化物の化学構造

【図12】本発明の例示的实施形態による、ポリエチレンオキサイドセグメントと錯体形成しているリチウムイオンの化学構造

40

【図13A-13C】本発明の例示的实施形態による、例示的共増感剤の化学構造

【図14A-14B】本発明の例示的实施形態による、共増感剤の他の例示的化学

【図15】本発明による太陽電池をキャラクタリゼーションするために用いた455nmカットオフフィルタ(GC455)の吸光度グラフ

【図16】ジフェニルアミノ安息香酸の吸光度のグラフ

【図17】本発明による、半導体プライマー層コーティングのコーティングの例示的实施形態

【 図 1 】

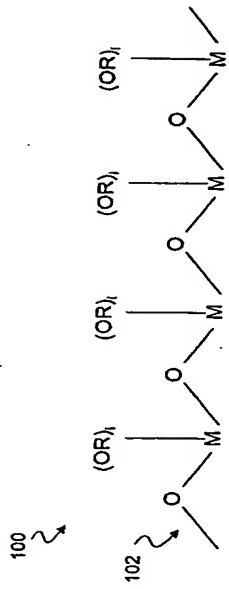


Figure 1

【 図 2 】

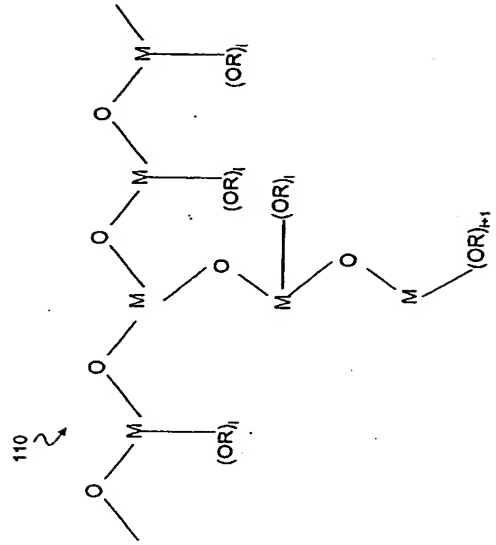


Figure 2

【 図 3 A 】

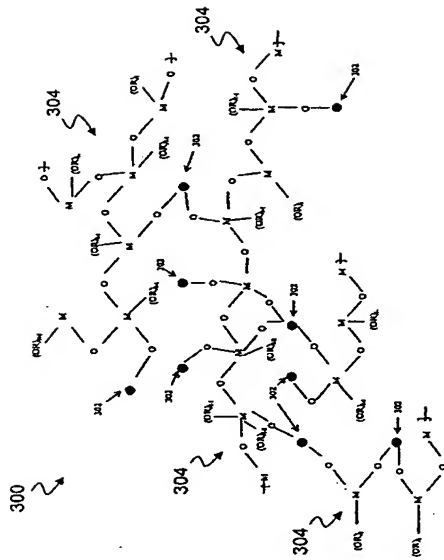


Figure 3A

【 図 3 B 】

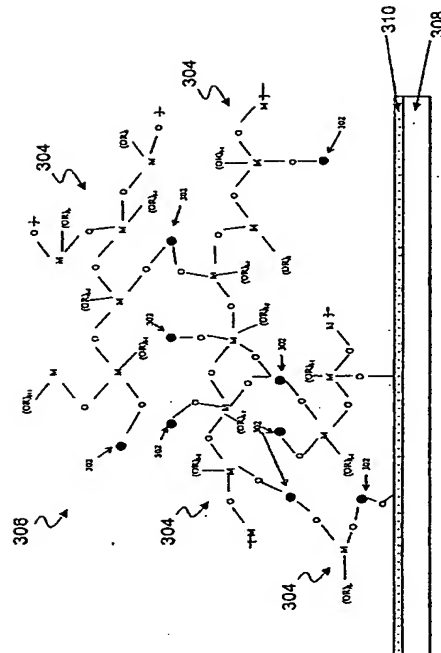


Figure 3B

【図 7】

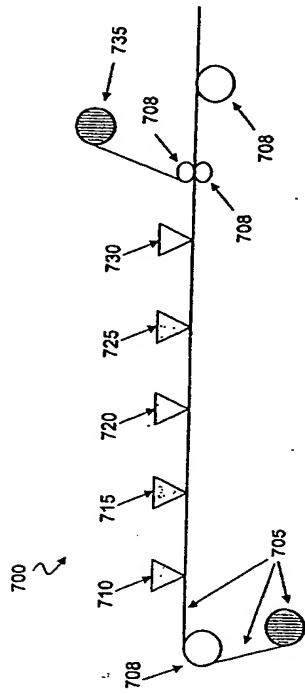
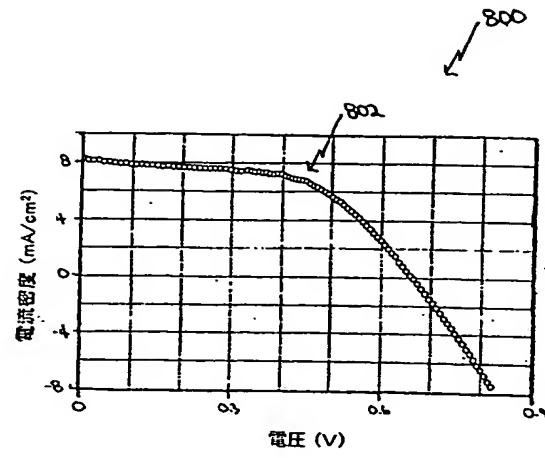
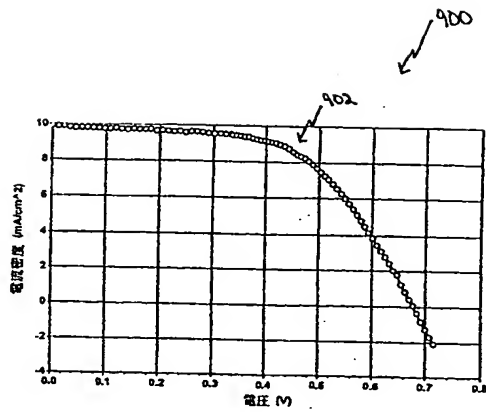


Figure 7

【図 8】



【図 9】



【図 10】

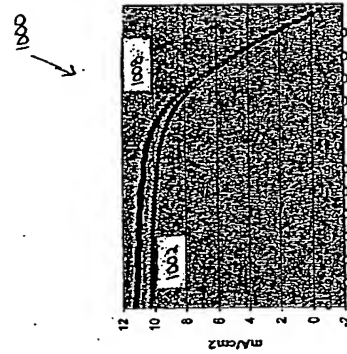


Figure 10

【図 1 1】

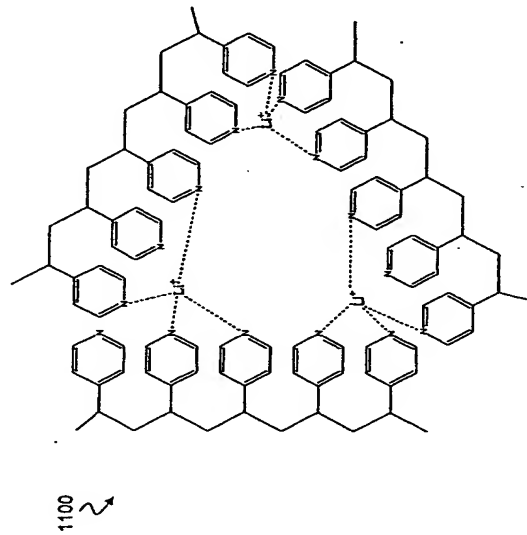


Figure 11

【図 1 2】

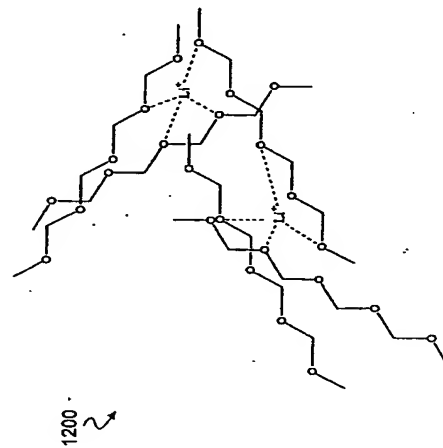


Figure 12

【図 1 3 A】

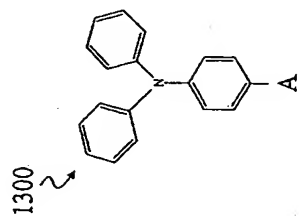


Figure 13A

【図 1 3 C】

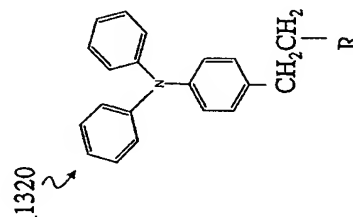


Figure 13C

【図 1 3 B】

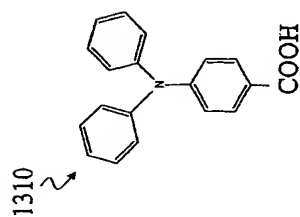


Figure 13B

【図 14 A】

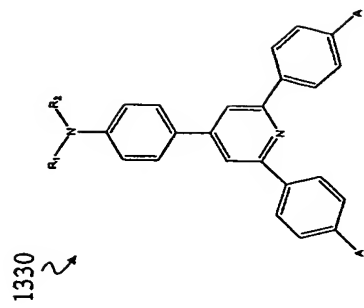


Figure 14A

【図 14 B】

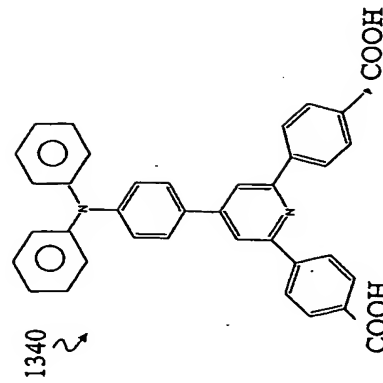
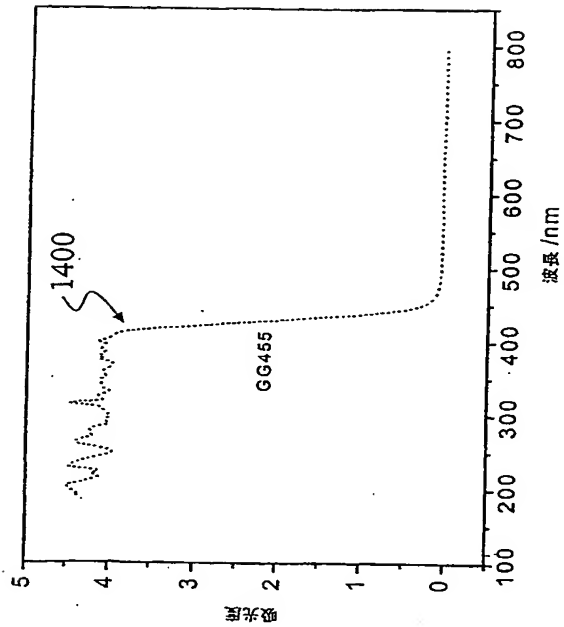
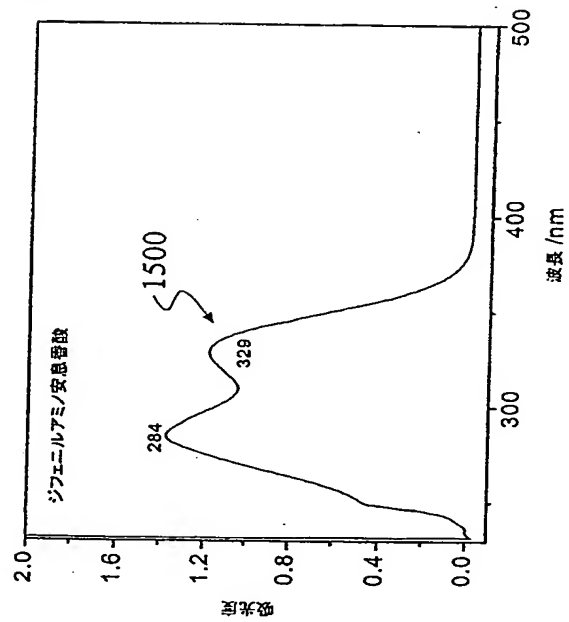


Figure 14B

【図 15】



【図 16】



【 図 17 】

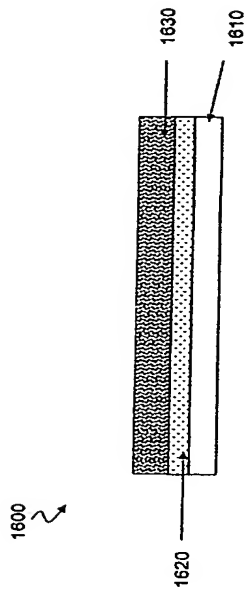


Figure 17

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 83/02355A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01G9/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96/00198 A (PENTH BERND) 4 January 1996 (1996-01-04)	1-3,7,8, 13,16, 17,22, 24-26
A	the whole document	20,21,23
X	WO 01/025316 A (RAGUSE BURKHARD ;BRAACH MAKSVYTIS VIJOLETA LUCI (AU); COMM SCIENT) 12 April 2001 (2001-04-12) the whole document	1-4,7,8, 13,19
A	WO 93/18532 A (ECOLE POLYTECH) 16 September 1993 (1993-09-16) the whole document	1,18
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 2003

Date of mailing of the international search report

26.01.2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Königstein, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US 03/02355

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NAZEERUDDIN M K ET AL: "CONVERSION OF LIGHT INTO ELECTRICITY WITH TRINUCLEAR RUTHENIUM COMPLEXES ADSORBED ON TEXTURED TiO2 FILMS" HELVETICA CHIMICA ACTA, VERLAG HELVETICA CHIMICA ACTA, BASEL, CH, vol. 73, 1990, pages 1788-1803, XP000828141 ISSN: 0018-019X the whole document	22,24, 26-32
X	BLUM Y D ET AL: "Nanocomposites by covalent bonding between inorganic nanoparticles and polymers" SYNTHESIS, FUNCTIONAL PROPERTIES AND APPLICATIONS OF NANOSTRUCTURES. SYMPOSIUM (MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS VOL.676), SYNTHESIS, FUNCTIONAL PROPERTIES AND APPLICATIONS OF NANOSTRUCTURES. SYMPOSIUM, SAN FRANCISCO, CA, USA, 17-20 A, pages VI.8.1-6, XP000021281 2002, Warrendale, PA, USA, Mater. Res. Soc, USA ISBN: 1-55899-612-5 the whole document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 83/02355**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-37

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 03/02355

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-37

Interconnection of TiO₂ Particles

The prior Art W096/00198 describes a process for producing a ceramic layer at low temperature, using a solution containing TiO₂ nanoparticles and a linking agent consisting of titanium tetra-isopropylate, water and hydrochloric acid.

The new features mentioned in claims 1-37 is the use of polymeric linking agent comprising poly(n-butyl titanate).

The objective problem is the linking of TiO₂ Particles with a polymeric linking agent comprising poly(n-butyl titanate).

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is the use of polymeric linking agent comprising poly(n-butyl titanate).

2. claims: 38-44,56-60

International Application No. PCT/US 03 02355

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/SAI 210

Gel Electrolyte

The prior Art W096/00198 describes a process for producing a ceramic layer at low temperature, using a solution containing TiO₂ nanoparticles and a linking agent consisting of titanium tetra-isopropylate, water and hydrochloric acid.

The new features mentioned in claims 38-44,56-60 are an electrolyte composition adapted for use in a solar cell, comprising a gelling compound comprising a metal ion and an organic complexing agent.

The objective problem is to reduce the viscosity of the electrolyte.

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is an electrolyte composition adapted for use in a solar cell, comprising a gelling compound comprising a metal ion and an organic complexing agent.

3. claims: 45,46

International Application No. PCT/US 03/02355

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Electrolyte solution for use in a solar cell

The prior Art W096/00198 describes a process for producing a ceramic layer at low temperature, using a solution containing TiO₂ nanoparticles and a linking agent consisting of titanium tetra-isopropylate, water and hydrochloric acid.

The new features mentioned in claims 45,46 are an electrolyte composition for use in a solar cell, comprising a compound of the formula MiX_j (with $M = Li, Cu, Ba, Zn, Ni, lanthanides, Co, Ca, Al$ and Mg ; $X = Cl, ClO_4, SCN, PF_6$, and trifluoromethyl sulfonate;).

The objective problem is to increase the conductivity of the electrolyte.

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is an electrolyte composition for use in a solar cell, comprising a compound of the formula MiX_j (with $M = Li, Cu, Ba, Zn, Ni, lanthanides, Co, Ca, Al$ and Mg ; $X = Cl, ClO_4, SCN, PF_6$, and trifluoromethyl sulfonate;).

4. claims: 47-55

Photovoltaic Cell

The prior Art W096/00198 describes a process for producing a ceramic layer at low temperature, using a solution containing TiO₂ nanoparticles and a linking agent consisting of titanium tetra-isopropylate, water and hydrochloric acid.

The new features mentioned in claims 47-55 are a photovoltaic cell based on nanoparticles and an electrolyte.

The objective problem is to provide a photovoltaic cell based on nanoparticles and an electrolyte.

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is a photovoltaic cell based on nanoparticles and an electrolyte.

International Application No. PCT/US 03/02355

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

5. claims: 61-64

Method for reducing electron transfer

The prior Art W096/00198 describes a process for producing a ceramic layer at low temperature, using a solution containing TiO₂ nanoparticles and a linking agent consisting of titanium tetra-isopropylate, water and hydrochloric acid.

The new features mentioned in claims 61-64 are a method for reducing the electron transfer to species within the electrolyte.

The objective problem is to reduce the electron transfer to species within the electrolyte.

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is a method for reducing the electron transfer to species within the electrolyte.

6. claims: 65-74

Electrolyte composition comprising imidazolium iodide

The prior Art W096/00198 describes a process for producing a ceramic layer at low temperature, using a solution containing TiO₂ nanoparticles and a linking agent consisting of titanium tetra-isopropylate, water and hydrochloric acid.

The new features mentioned in claims 65-74 are an electrolyte composition comprising imidazolium iodide.

The objective problem is to provide an electrolyte composition comprising imidazolium iodide.

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is an electrolyte composition comprising imidazolium iodide.

International Application No. PCT/US 03/02355

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

7. claims: 75-89

TiO₂ layer on a primer coating

The prior Art W096/00198 describes a process for producing a ceramic layer at low temperature, using a solution containing TiO₂ nanoparticles and a linking agent consisting of titanium tetra-isopropylate, water and hydrochloric acid.

The new features mentioned in claims 75-89 are a method for forming a semiconductor oxide nanoparticle layer on a base material by coating the base material with a primer layer and subsequent deposition of the nanoparticles.

The objective problem is to improve the adherence of the nanoparticles on the base material.

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is a method for forming a semiconductor oxide nanoparticle layer on a base material by coating the base material with a primer layer and subsequent deposition of the nanoparticles.

8. claims: 90-101

Flexible photovoltaic cell

The prior Art W096/00198 describes a process for producing a ceramic layer at low temperature, using a solution containing TiO₂ nanoparticles and a linking agent consisting of titanium tetra-isopropylate, water and hydrochloric acid.

The new features mentioned in claims 90-101 are a flexible photovoltaic cell.

The objective problem is the flexibility of a solar cell.

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is a flexible photovoltaic cell.

International Application No. PCT/US 03/02355

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

9. claims: 102-140

Nanoparticle layer formulation for PV cells comprising a polymer binder

The prior Art W096/00198 describes a process for producing a ceramic layer at low temperature, using a solution containing TiO₂ nanoparticles and a linking agent consisting of titanium tetra-isopropylate, water and hydrochloric acid.

The new features mentioned in claims 102-140 are a nanoparticle layer formulation for photovoltaic cells comprising besides nanoparticles a polymer binder.

The objective problem is produce a nanoparticle - polymer composite.

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is a nanoparticle layer formulation for photovoltaic cells comprising besides nanoparticles a polymer binder.

10. claims: 141-190

International Application No. PCT/US 03/02355

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/SA/ 210

Photosensitizing agent

The prior Art W096/00198 describes a process for producing a ceramic layer at low temperature, using a solution containing TiO₂ nanoparticles and a linking agent consisting of titanium tetra-isopropylate, water and hydrochloric acid.

The new features mentioned in claims 141-190 are a photosensitizing agent comprising a sensitizing dye for receiving electromagnetic energy and a co-sensitizer comprising a coordinating group for co-adsorbing with the sensitizing dye on a surface.

The objective problem is to improve the dye adsorption.

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is a photosensitizing agent comprising a sensitizing dye for receiving electromagnetic energy and a co-sensitizer comprising a coordinating group for co-adsorbing with the sensitizing dye on a surface.

11. claims: 191-219

Photovoltaic cell comprising a charge carrier material

The prior Art W096/00198 describes a process for producing a ceramic layer at low temperature, using a solution containing TiO₂ nanoparticles and a linking agent consisting of titanium tetra-isopropylate, water and hydrochloric acid.

The new features mentioned in claims 191-219 are a photovoltaic cell comprising a charge carrier material.

The objective problem is to provide a photovoltaic cell comprising a charge carrier material.

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is a photovoltaic cell comprising a charge carrier material.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 03/02355

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9600198 A	84-01-1996	DE 4421978 A1	04-01-1996
		DE 4437767 A1	25-04-1996
		DE 4439722 A1	15-05-1996
		WO 9600198 A1	04-01-1996
		DE 59508772 D1	09-11-2000
		EP 0766657 A1	09-04-1997
		US 5885657 A	23-03-1999
WO 0125316 A	12-04-2001	WO 0125316 A1	12-04-2001
		AU 7890200 A	10-05-2001
		CA 2386241 A1	12-04-2001
		EP 1244731 A1	02-10-2002
		JP 2003511251 T	25-03-2003
WO 9318532 A	16-09-1993	DE 4207659 A1	16-09-1993
		AT 138223 T	15-06-1996
		AU 675779 B2	20-02-1997
		AU 3490993 A	05-10-1993
		WO 9318532 A1	16-09-1993
		DE 59302584 D1	20-06-1996
		EP 0584307 A1	02-03-1994
		ES 2086927 T3	01-07-1996
		JP 6511113 T	08-12-1994
		US 5525440 A	11-06-1996

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/400, 289

(32)優先日 平成14年7月31日 (2002. 7. 31)

(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, M X, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 チッティバブ, ケシンニ

アメリカ合衆国ニューハンプシャー州03063, ナシュア, ハンプシャー・ドライブ・46シー

(72)発明者 ガウディアナ, ラッセル

アメリカ合衆国ニューハンプシャー州03054, メリマック, ペンローズ・レーン・2

(72)発明者 ハドジキリリアコウ, サヴァス, イー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01854, ロウエル, バーネイ・ストリート・46, アパートメント・ナンバー1

(72)発明者 リー, マイケル

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01821, ビレリカ, セーラム・ロード・278

(72)発明者 リ, リアン

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01863, ノース・チェルムスフォード, ウェルマン・アベニュー・733

(72)発明者 バラスブラマニアン, スリニ

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01801, ウォバーン, ナンバー14, メイン・ストリート・201

(72)発明者 カードン, ジョン

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01960, ウェスト・ピーボディー, グレン・ドライブ・27

(72)発明者 ヘ, ジン・アン

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01854, ロウエル, イースト・メドウ・レーン・49, アパートメント・ナンバー37

(72)発明者 ウォラー, デイビッド

アメリカ合衆国マサチューセッツ州02420, レキシントン, クーリッジ・アベニュー・31

(72)発明者 ゼングオ, ズー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州02140, ケンブリッジ, マサチューセッツ・アベニュー・2456, アpartment・302

Fターム(参考) 5F051 AA14 FA02 FA03 FA04 GA03 GA05

5H032 AA06 AS16 AS19 BB02 BB05 BB10 CC14 CC17 EE02 EE04

EE07 EE12 EE16 EE17 HH01 HH02 HH06